

538,689

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

10 JUN 2005

(43) 国際公開日
2004 年 7 月 1 日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/055906 A1(51) 国際特許分類⁷: H01L 29/82, 43/08,
27/105, G11B 5/39, H01F 10/16, 10/32特願2003-271628 2003 年 7 月 7 日 (07.07.2003) JP
特願2003-410966 2003 年 12 月 9 日 (09.12.2003) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015888

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 11 日 (11.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-363127

2002 年 12 月 13 日 (13.12.2002) JP

特願 2002-378502

2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND
TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉
県 川口市 本町 4-1-8 Saitama (JP).

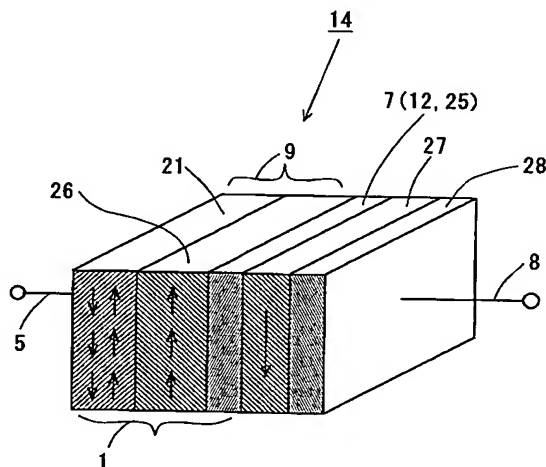
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 猪俣 浩一郎
(INOMATA, Kouichiro) [JP/JP]; 〒989-3122 宮城県 仙
台市 青葉区 栗生 1-7-1 2 Miyagi (JP). 手束 展規
(TEZUKA, Nobuki) [JP/JP]; 〒982-0011 宮城県 仙台市
太白区 長町 8-2-3 1-2 0 5 Miyagi (JP).

[続葉有]

(54) Title: SPIN INJECTION DEVICE, MAGNETIC DEVICE USING THE SAME, MAGNETIC THIN FILM USED IN THE
SAME

(54) 発明の名称: スピン注入デバイス及びこれを用いた磁気装置並びにこれらに用いられる磁性薄膜



(57) Abstract: A spin injection device capable of spin injection magnetization reverse with a small current density, a magnetic device using it, and a magnetic thin film used in these. The spin injection device (14) includes: a spin injection section (1) consisting of a spin polarization section (9) containing a ferromagnetic fixed layer (26) and a non-magnetic layer injection junction section (7); and a ferromagnetic free layer (27) arranged adjacent to the spin injection section (1). The non-magnetic layer (7) is composed of an insulator (12) or a conductor (25). On the surface of the ferromagnetic free layer (27), a non-magnetic layer (28) is provided. Electric current is applied in the vertical direction to the film surface of the spin injection device (14) so as to reverse the magnetization of the ferromagnetic free layer (27). This invention can be applied to an ultra-giga bit large-capacity high-speed non-volatile MRAM and various other magnetic devices and magnetic memory devices.

(57) 要約: 小さな電流密度でスピン注入磁化反転することができる、スピン注入デバイス及びこれを用いた磁気装置と、これらに用いられる磁性薄膜で、強磁性固定層 (26) を含むスピン偏極部 (9) と非磁性層の注入接合部 (7) とからなるスピン注入部 (1) と、スピン注入部 (1) に接して設けられる強磁性フリー層 (27) と、を含むス

[続葉有]

WO 2004/055906 A1



(74) 代理人: 平山 一幸 (HIRAYAMA, Kazuyuki); 〒160-0022 東京都新宿区新宿2-3-10 新宿御苑ビル 6階 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ピン注入デバイス(14)において、非磁性層(7)が絶縁体(12)または導電体(25)からなり、強磁性フリー層(27)の表面に非磁性層(28)が設けられ、スピン注入デバイス(14)の膜面垂直方向に電流を流し、強磁性フリー層(27)の磁化を反転させる。超ギガビット大容量・高速・不揮発のMRAMをはじめ種々の磁気装置や磁気メモリ装置に利用できる。

明 細 書

スピン注入デバイス及びこれを用いた磁気装置
並びにこれらに用いられる磁性薄膜技術分野

この発明は電子のスピンを制御した機能デバイス、特に超ギガビット大容量・高速・不揮発性磁気メモリに利用し、より小さな電流密度でスピン注入磁化反転可能にするためのスピン注入デバイスと、これを用いたスピン注入磁気装置並びにスピン注入磁気メモリ装置に関する。

また、本発明は、スピン分極率の大きい磁性薄膜及びこれを用いた磁気抵抗効果素子並びに磁気デバイスに関する。

背景技術

近年、強磁性層／非磁性金属層／強磁性層からなる巨大磁気抵抗（GMR）効果素子および強磁性層／絶縁体層／強磁性層からなる強磁性スピントンネル接合（MTJ）素子が開発され、新しい磁界センサーや磁気メモリ（MRAM）への応用が期待されている。

GMRは、外部磁場によって2つの強磁性層の磁化を互いに平行あるいは反平行に制御することにより、界面でのスピン依存散乱によって抵抗が互いに異なることに起因して巨大磁気抵抗効果が得られている。一方、MTJでは、外部磁場によって2つの強磁性層の磁化を互いに平行あるいは反平行に制御することにより、膜面垂直方向のトンネル電流の大きさが互いに異なる、いわゆるトンネル磁気抵抗（TMR）効果が得られる（例えば、T. Miyazaki and N. Tezuka, "Spin polarized tunneling in ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions", (1995), J. Magn. Magn. Mater, L39, p.1231参照）。

トンネル磁気抵抗率TMRは、用いる強磁性体と絶縁体との界面におけるスピン分極率Pに依存し、二つの強磁性体のスピン分極率をそれぞれP₁、P₂とすると、一般に次の式（1）で与えられることが知られている。

$$TMR = 2 P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2) \quad (1)$$

ここで、強磁性体のスピン分極率 P は $0 < P \leq 1$ の値をとる。現在、得られている室温における最大のトンネル磁気抵抗率 TMR は $P \sim 0.5$ の $CoFe$ 合金を用いた場合の約50パーセントである。

GMR素子はすでにハードディスク用磁気ヘッドに実用化されている。MTJ素子は現在、ハードディスク用磁気ヘッドおよび不揮発性磁気メモリ(MRAM)への応用が期待されている。MRAMではMTJ素子をマトリックス状に配置し、別に設けた配線に電流を流して磁界を印加することで、各MTJ素子を構成する二つの磁性層を互いに平行、反平行に制御することにより、“1”、“0”を記録させる。読み出しはTMR効果を利用して行う。しかし、MRAMでは大容量化のために素子サイズを小さくすると、反磁界の増大により磁化反転に必要な電流が増し、消費電力が増大するという解決すべき課題を抱えている。

このような課題を解決する方法としては、非磁性金属層を介して二つの磁性層が互いに反平行に結合している三層構造(人工反強磁性膜、Synthetic Antiferromagnet、以下「SyAF」と記載する。)が提案されている(例えば、特開平9-251621号公報参照)。このようなSyAF構造を用いると反磁界が軽減するため、素子サイズを小さくしても磁化反転に必要な磁場が低減される。

一方、最近、J. C. Slonczewski, “Current-driven excitation of magnetic multilayers”, (1996), J. Magn. Magn. Mater., 159, L1-L7に開示されているように、電流磁場を用いない新しいスピン反転法が理論的に提案され、実験的にも実現されている(例えば、J. A. Katine, F. J. Albert, R. A. Ruhman, E. B.

Myers and D. C. Ralph, “Current-Driven Magnetization Reversal and Spin-Wave Excitations in Co/Cu/Co Pillars”, (2000), Phy. Rev. Lett., 84, pp.3149-3152 を参照)。

上記スピン反転法は、図25にその原理を示すように、第1の強磁性層101/非磁性金属層103/第2の強磁性層105からなる三層構造において、第2の強磁性層103から第1の強磁性層101に電流を流すと、第1の強磁性層101から非磁性金属層103を介して第2の強磁性層105にスピン偏極電子が注入され、第2の強磁性層105のスピンが反転するというものであり、スピン

注入による磁化反転と呼ばれている。

このスピン注入磁化反転は三層構造において、第1の強磁性層101のスピンが固定されているとすると、第1の強磁性層101から非磁性金属層103を経てスピン注入すると、注入した上向きスピン（多数スピン）が第2の強磁性層105のスピンにトルクを与え、そのスピンを同じ向きにそろえる。したがって、第1の強磁性層101と第2の強磁性層105のスピンが平行になる。一方、電流の向きを逆に与え、第2の強磁性層105から第1の強磁性層101にスピン注入すると、第1の強磁性層101と非磁性金属層103との界面で下向きスピン（少数スピン）が反射し、反射したスピンの第2の強磁性層105のスピンにトルクを与え、そのスピンを同じ向き、つまり下向きにそろえようとする。その結果、第1の強磁性層101と第2の強磁性層105のスピンは反平行になる。したがって、この三層構造のスピン注入磁化反転では、電流の向きを変えることによって第1の強磁性層と第2の強磁性層のスピンを平行にしたり反平行にしたりできる。

近年、強磁性層／非磁性金属層の多層膜からなる巨大磁気抵抗（GMR）効果素子、及び強磁性層／絶縁体層／強磁性層からなるトンネル磁気抵抗効果素子や強磁性スピントンネル接合（MTJ）素子が、新しい磁界センサーや不揮発性ランダムアクセス磁気メモリ（MRAM）素子として注目されている。

巨大磁気抵抗効果素子には、膜面内に電流を流すタイプのCIP（Current In Plane）構造の巨大磁気抵抗効果素子と、膜面垂直方向に電流を流すタイプのCPP（Current Perpendicular to the Plane）構造の巨大磁気抵抗効果素子が知られている。巨大磁気抵抗効果素子の原理は磁性層と非磁性層の界面におけるスピン依存散乱にあり、一般に、CPP構造の巨大磁気抵抗効果素子の方がCIP構造の巨大磁気抵抗効果素子よりもGMRが大きい。

このような巨大磁気抵抗効果素子は、強磁性層の一方に反強磁性層を近接させて強磁性層のスピンを固定させるスピバルブ型が用いられている。CPP構造のスピバルブ型巨大磁気抵抗効果素子の場合、反強磁性層の電気抵抗率が $200\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度とGMR膜に比べて2桁程度大きいため、GMR効果が薄められ、スピバルブ型のCPP構造の巨大磁気抵抗効果素子の磁気抵抗の値は1%

以下と小さい。そのため、CIP構造の巨大磁気抵抗効果素子はすでにハードディスクの再生ヘッドに実用化されているものの、CPP構造の巨大磁気抵抗効果素子はまだ実用にいたっていない。

一方、トンネル磁気抵抗効果素子やMTJでは、外部磁界によって2つの強磁性層の磁化を互いに平行あるいは反平行に制御することにより、膜面垂直方向のトンネル電流の大きさが互いに異なる、いわゆるトンネル磁気抵抗(TMR)効果が室温で得られる(上記した T. Miyazaki and N. Tezuka, "Spin polarized tunneling in ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions", (1995), J. Magn. Mater., L39, p. 1231 を参照)。

TMR素子は現在、ハードディスク用磁気ヘッド及び不揮発性ランダムアクセス磁気メモリ(MRAM)への応用が期待されている。MRAMでは、MTJ素子をマトリックス状に配置し、別に設けた配線に電流を流して磁界を印加することで、各MTJ素子を構成する二つの磁性層を互いに平行、反平行に制御することにより、“1”，“0”を記録させる。読み出しは、TMR効果を利用して行う。しかし、MRAMでは高密度化のために素子サイズを小さくすると、素子のバラツキに伴うノイズが増大し、TMRの値が現状では不足するという問題がある。したがって、より大きなTMRを示す素子の開発が必要である。上記(1)式からわかるように、 $P=1$ の磁性体を用いると無限に大きなTMRが期待される。 $P=1$ の磁性体はハーフメタルと呼ばれる。

これまで、バンド構造計算によって、 Fe_3O_4 ， CrO_2 ， $(\text{La-Sr})\text{MnO}_3$ ， Th_2MnO_7 ， $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ などの酸化物、 NiMnSb などのハーフホイスラー合金、及び Co_2MnGe ， Co_2MnSi ， Co_2CrAl などの $L2_1$ 構造をもつフルホイスラー合金などがハーフメタルとして知られている。例えば、 Co_2MnGe などの従来の $L2_1$ 構造を有するフルホイスラー合金は基板を 200°C 程度に加熱し、さらに、その膜厚を通常 25nm 以上にして作製できることが、T. Ambrose, J. J. Crebs and G. A. Prinz, "Magnetic properties of single crystal Co_2MnGe Heusler alloy films". (2000), Appl. Phys. Lett., Vol. 87, p. 5463により報告されている。

最近、ハーフメタルの Co_2CrAl の構成元素であるCrの一部をFeで置換

した $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Al}$ も、バンド構造の理論計算によれば、 L_{21} 型のハーフメタルであることが、T. Block, C. Felser, and J. Windeln, "Spin Polarized Tunneling at Room Temperature in a Heusler Compound—a non-oxide Materials with a Large Negative Magnetoresistance Effect in Low Magnetic Fields", April 28, 2002, Intermag Digest, EE01によって報告された。しかし、その薄膜及びトンネル接合は作製されていない。したがって、従来の L_{21} 型化合物と同様に、この薄膜がハーフメタル特性や大きな TMR 特性を示すか否かは、実験的には全くわかっていない。

しかしながら、このようなスピン注入法は将来のナノ構造磁性体のスピン反転法として有望であるが、スピン注入による磁化反転に必要な電流密度が 10^7 A/cm^2 以上と非常に大きく、これが実用上の解決すべき課題となっていた。

ところが、本発明者らは、非磁性金属層を介して二つの強磁性層が互いに反平行に結合している三層構造に、別に設けた非磁性金属層あるいは絶縁層を介して強磁性層から電流を流すと、より小さな電流密度でスピン注入による磁化反転を起こすことができることを見出した。

さらに、上記三層構造の代りに強磁性自由層及び非磁性層からなる二層構造及び強磁性自由層、非磁性層、強磁性層からなる三層構造を用いても、上記と同様な作用効果が得られることを見出した。

また、従来のハードディスクの再生ヘッドに実用化されている CIP 構造の巨大磁気抵抗効果素子においては、高記録密度に向け微細化が進められているが、素子の微細化に伴い信号電圧の不足が予測されており、CIP 構造の巨大磁気抵抗効果素子の代わりに CPP 構造の巨大磁気抵抗効果素子の高性能化が要求されているが、未だ実現されていない。

上記のハーフメタルの Co_2CrAl を除き、ハーフメタル薄膜が作製されているが、基板を 300°C 以上に加熱するか、または室温で成膜後 300°C 以上の温度で熱処理することが必要である。しかし、これまでに作製された薄膜がハーフメタルであったという報告はない。そして、これらのハーフメタルを用いたトンネル接合素子の作製も一部試みられているが、いずれも室温の TMR は期待に反して小さく、 Fe_3O_4 を用いた場合の精々 10 数%が最大であった。このよ

うに、従来のハーフメタル薄膜はその構造を得るために基板加熱や熱処理を必要としており、それによって表面のラフネスが増大したり、または酸化したりすることも大きなTMRが得られない原因の一つと考えられている。一方、薄膜ではバルク材料と異なり、表面においてはハーフメタル特性を示さない可能性があること、また、ハーフメタル特性は組成や原子配列の規則度に敏感であり、特にトンネル接合では、その界面においてハーフメタルの電子状態を得るのが困難であることも、大きなTMRが得られない原因と推定される。以上のことから、ハーフメタル薄膜の作製が実際には非常に困難で、各種の磁気抵抗効果素子に使用できる良好なハーフメタル薄膜が得られていないという課題がある。

バンド構造の理論計算でハーフメタルであることが予測されている、 Co_2CrAl や $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Al}$ 薄膜及びこの薄膜を用いたトンネル接合は、作製されていない。一般に磁性薄膜材料においては、薄膜とバルク材料では特に表面で電子状態が異なる。このため、バルク材料においてはハーフメタルであっても、薄膜においてハーフメタルになるという保証はない。ましてや、バンド構造の理論計算でハーフメタルであることが示されても、実際に薄膜でハーフメタルが得られる保証はない。それは、これまで理論的に示された上記の種々のハーフメタルが実験的に得られていないことが物語っている。したがって、従来のフルホイスラー合金である L_{21} 型化合物と同様に、 Co_2CrAl および $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Al}$ 薄膜が実験的にハーフメタル特性や大きなTMR特性を示すか否かは全くわかっていない。

従来、理論的にハーフメタルであることが指摘されている材料は上記のように数多くあるが、いずれも作製された薄膜は室温でハーフメタル特性を示していない。そのため、ハーフメタルであれば期待されるような、室温でのCPP構造の巨大磁気抵抗効果素子による大きなGMRやMTJ素子からの大きなTMRは得られていないという課題がある。

発明の開示

そこで、本発明は、より小さな電流密度でスピン注入磁化反転することができる、スピン注入デバイスと、このスピン注入デバイスを用いた磁気装置並びに磁

気メモリ装置を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、上記課題に鑑み、スピン分極率の大きい磁性薄膜及びそれを用いた磁気抵抗効果素子並びに磁気デバイスを提供することを目的としている。

上記目的を達成するために、請求項1記載のスピン注入デバイスは、スピン偏極部と注入接合部とを有するスピン注入部と、非磁性層を介して磁氣的に反平行に結合した磁化の大きさが異なる第1の磁性層及び第2の磁性層を有するS y A Fとを備え、S y A Fと注入接合部とが接合しており、スピン注入部からスピン偏極電子を注入し第1の磁性層及び上記第2の磁性層の磁化が反平行状態を維持したまま磁化反転する構成とした。上記構成に加え、スピン注入部の注入接合部を、非磁性導電層及び非磁性絶縁層のいずれかとすることができる。スピン偏極電子を、スピン注入部の注入接合部において、スピン保存伝導可能又はトンネル接合可能とすることができる。また、スピン注入部のスピン偏極部を、強磁性層としてもよい。スピン注入部のスピン偏極部を、強磁性層のスピンを固定する反強磁性層を接して設けてもよい。さらに、スピン注入部の注入接合部と接合したS y A Fの第1の磁性層及び第2の磁性層のアスペクト比が2以下であることが好ましい。このような構成のスピン注入デバイスでは、スピン偏極部から注入接合部を介してスピン注入すると、S y A Fのスピンが反平行状態を維持したまま磁化反転する。したがって、本発明のスピン注入デバイスはより小さな電流密度で磁化反転を起こすことができる。

請求項7記載のスピン注入磁気装置は、非磁性層を介して磁氣的に反平行に結合した磁化の大きさが異なる第1の磁性層及び第2の磁性層を有するとともに、第1の磁性層と第2の磁性層の磁化が反平行状態を維持したまま磁化反転可能なフリー層と、フリー層と絶縁層を介してトンネル接合した強磁性固定層とを備え、強磁性固定層とフリー層とが強磁性スピントンネル接合した構成としたものである。上記構成に加え、フリー層に接合する注入接合部とスピン偏極部とを有するスピン注入部を備えてもよい。また、スピン注入部の注入接合部を、非磁性導電層及び非磁性絶縁層のいずれかとすることができる。スピン偏極電子を、スピン注入部の注入接合部において、スピン保存伝導可能又はトンネル接合可能なようにしてもよい。さらに、スピン注入部のスピン偏極部を強磁性層とし得る。ス

ピン注入部のスピン偏極部を、強磁性層のスピンを固定する反強磁性層に接して設けてもよい。スピン注入部の注入接合部と接合したフリー層の第1の磁性層及び第2の磁性層のアスペクト比が2以下とすることができる。スピン注入部の注入接合部をワード線としてもよい。この構成のスピン注入磁気装置では、スピン注入するとフリー層の磁化反転が起き、固定層の磁化と平行又は反平行となることによりトンネル磁気抵抗効果が出現する。したがって、本発明のスピン注入磁気装置は、より小さな電流密度でスピン注入によるフリー層の磁化反転を起こすことができる。

請求項15記載のスピン注入デバイスは、強磁性固定層を含むスピン偏極部と非磁性層の注入接合部とからなるスピン注入部と、スピン注入部に接して設けられる強磁性フリー層と、を含むスピン注入デバイスにおいて、非磁性層が絶縁体または導電体からなり、強磁性フリー層の表面に非磁性層が設けられ、スピン注入デバイスの膜面垂直方向に電流を流し、強磁性フリー層の磁化を反転させることを特徴とする。ここで、強磁性フリー層はCoまたはCo合金であり、強磁性フリー層の表面に設けられる非磁性層はRu層であり、その膜厚が0.1～20nmであることが好ましい。

また、請求項17記載のスピン注入デバイスは、強磁性固定層を含むスピン偏極部と非磁性層の注入接合部とからなるスピン注入部と、スピン注入部に接して設けられる強磁性フリー層と、を含むスピン注入デバイスにおいて、非磁性層が絶縁体または導電体からなり、強磁性フリー層の表面に非磁性層と強磁性層とが設けられ、スピン注入デバイスの膜面垂直方向に電流を流し、強磁性フリー層の磁化を反転させることを特徴とする。強磁性フリー層及び強磁性層はCoまたはCo合金であり、強磁性フリー層の表面に設けられる非磁性層はRu層であり、その膜厚が2～20nmであってもよい。この構成のスピン注入デバイスでは、スピン偏極部から注入接合部を介してスピン注入すると、強磁性フリー層が磁化反転する。したがって、本発明のスピン注入デバイスはより小さな電流密度で磁化反転を起こすことができる。

また、請求項19記載のスピン注入磁気装置は、請求項15～18のいずれかに記載のスピン注入デバイスを用いたものである。この構成のスピン注入磁気装

置では、スピン注入すると強磁性フリー層の磁化反転が起き、強磁性固定層の磁化と平行又は反平行となることにより、巨大磁気抵抗効果またはトンネル磁気抵抗効果が出現する。したがって、本発明のスピン注入磁気装置は、より小さな電流密度でスピン注入による強磁性フリー層の磁化反転を起こすことができる。

また、請求項20記載のスピン注入磁気メモリ装置は、請求項15～18のいずれかに記載のスピン注入デバイスを用いたものである。この構成のスピン注入磁気メモリ装置では、スピン注入すると強磁性フリー層の磁化反転が起き、強磁性固定層の磁化と平行又は反平行となることにより、巨大磁気抵抗効果またはトンネル磁気抵抗効果が出現する。したがって、本発明のスピン注入磁気メモリ装置は、より小さな電流密度でスピン注入による強磁性フリー層の磁化反転によるメモリ装置を提供することができる。

また、本発明者らは、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜を作製した結果、この膜は室温で強磁性であり、かつ、基板を加熱することなくL2₁, B2, A2構造の何れか一つの構造を作製できることを見出し、本発明を完成するに至った。

上記目的は、請求項21記載の磁性薄膜によれば、基板上に形成される $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜を備え、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜はL2₁, B2, A2構造の何れか一つの構造を有し、かつ、 $0 \leq x \leq 1$ であることにより達成される。上記構成において、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜は基板を加熱することなく成膜され得る。上記基板は、熱酸化Si, ガラス, MgO単結晶, GaAs単結晶, Al_2O_3 単結晶の何れか一つであればよい。また、基板と $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜の間にバッファ層が配設されていてもよい。このバッファ層としては、Al, Cu, Cr, Fe, Nb, Ni, Ta, NiFeのうちの少なくとも一つを用いることができる。この構成によれば、室温において強磁性であり、スピン分極率の大きい $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜を得ることができる。

また、請求項26記載のトンネル磁気抵抗効果素子は、基板上に複数の強磁性層を有し、少なくとも一方の強磁性層が、L2₁, B2, A2構造の何れか一つの構造を有する $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜で成

ることを特徴とする。前記強磁性層は、固定層とフリー層とで成り、フリー層は $L2_1$, $B2$, $A2$ 構造の何れか一つの構造を有する $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜でなることが好ましい。また、 $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ 薄膜は基板を加熱することによらずに成膜することができる。この場合、基板は、熱酸化 Si , ガラス, MgO 単結晶, $GaAs$ 単結晶, Al_2O_3 単結晶の何れか一つであればよい。また、基板と $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ 薄膜の間にバッファ層が配設されていてもよい。このバッファ層は、 Al , Cu , Cr , Fe , Nb , Ni , Ta , $NiFe$ のうちの少なくとも一つで構成されることができる。上記構成によれば、室温において、低外部磁界で TMR の大きいトンネル磁気抵抗効果素子を得ることができる。

さらに、請求項 32 記載の巨大磁気抵抗効果素子は、基板上に複数の強磁性層を有し、少なくとも一方の強磁性層が、 $L2_1$, $B2$, $A2$ 構造の何れか一つの構造を有する $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜で成り、膜面垂直方向に電流が流れる構造としたことを特徴とする。前記強磁性層は、固定層とフリー層とで成り、フリー層は $L2_1$, $B2$, $A2$ 構造の何れか一つの構造を有する $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜でなることが好ましい。上記 $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ 薄膜は、基板を加熱することなしに成膜することができる。基板と $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ 薄膜の間にバッファ層を配設するようにしてもよい。基板としては、熱酸化 Si , ガラス, MgO 単結晶, $GaAs$ 単結晶, Al_2O_3 単結晶の何れか一つであればよい。また、バッファ層は、 Al , Cu , Cr , Fe , Nb , Ni , Ta , $NiFe$ のうちの少なくとも一つで構成することができる。上記構成によれば、室温において、低外部磁界で GMR の大きい巨大磁気抵抗効果素子を得ることができる。

また、請求項 38 記載の磁気デバイスは、 $L2_1$, $B2$, $A2$ 構造の何れか一つの構造を有する $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜が基板上に形成されて成ることを特徴とする。この場合、フリー層が上記 $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜から成るトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いればよい。好ましくは、トンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子が基板を加熱することなく作製されて

いる。また、基板と $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 薄膜との間にバッファ層が配設されたトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いることができる。前記基板が熱酸化 Si 、ガラス、 MgO 単結晶、 GaAs 単結晶、 Al_2O_3 単結晶の何れか一つとしたトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いることができる。バッファ層として、 Al 、 Cu 、 Cr 、 Fe 、 Nb 、 Ni 、 Ta 、 NiFe の少なくとも一つを用いたトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いればよい。上記構成によれば、室温において、低外部磁界で TMR や GMR の大きい磁気抵抗効果素子を用いた磁気デバイスを得ることができる。

さらに、請求項 44 記載の磁気ヘッド及び磁気記録装置は、 $\text{L}2_1$ 、 $\text{B}2$ 、 $\text{A}2$ 構造の何れか一つの構造を有する $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜が基板上に形成されて成ることを特徴とする。上記構成において、好ましくは、フリー層が前記 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜であるトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いる。基板を加熱することなく作製されたトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いてもよい。また、基板と $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 薄膜との間にバッファ層が配設されたトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いてもよい。また、基板が、熱酸化 Si 、ガラス、 MgO 単結晶、 GaAs 単結晶、 Al_2O_3 単結晶の何れか一つであるトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いることもできる。さらに、バッファ層が、 Al 、 Cu 、 Cr 、 Fe 、 Nb 、 Ni 、 Ta 、 NiFe のうちの少なくとも一つから成るトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いてもよい。上記構成によれば、室温において、低外部磁界で TMR や GMR の大きい磁気抵抗効果素子を用いることで、大容量、かつ、高速な磁気ヘッド及び磁気記録装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

本発明は、以下の詳細な発明及び本発明の幾つかの実施の形態を示す添付図面に基づいて、より良く理解されるものとなろう。なお、添付図面に示す種々の実

施例は本発明を特定または限定することを意図するものではなく、単に本発明の説明及び理解を容易とするためだけのものである。

図中、

図1は本発明の第1の実施形態のスピン注入デバイスの概念図であり、(a)はS y A Fのスピンが下向きの状態、(b)はスピン注入によりS y A Fのスピンが上向きになった状態を示す概念図である。

図2は、注入接合部が非磁性絶縁層である第1の実施形態のスピン注入デバイスの概略図である。

図3は、本発明のスピン注入デバイスの第2の実施形態を示す概略図である。

図4は、本発明のスピン注入デバイスの第3の実施形態を示す概略図である。

図5は、第3の実施形態のスピン注入デバイスの磁化反転を説明する模式図である。

図6は、本発明のスピン注入デバイスの第4の実施形態を示す概略図である。

図7は、第4の実施形態のスピン注入デバイスの磁化反転を説明する模式図である。

図8は、本発明のスピン注入磁気装置の概略図である。

図9は、本発明に用いることができる磁性薄膜の断面図である。

図10は、本発明に用いることができる磁性薄膜の変形例の断面図である。

図11は、磁性薄膜に用いる $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）の構造を模式的に説明する図である。

図12は、本発明に係る第2の実施形態による磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子の断面を示す図である。

図13は、本発明に係る第2の実施形態による磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子の変形例の断面を示す図である。

図14は、本発明に係る第2の実施形態による磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子の変形例の断面を示す図である。

図15は、本発明に係る第3の実施形態による磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子の断面を示す図である。

図16は、本発明に係る第3の実施形態による磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果

素子の変形例の断面を示す図である。

図 17 は、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子に外部磁界を印加したときの抵抗を模式的に説明する図である。

図 18 は、室温における実施例 1 のスピン注入デバイスのスピン注入磁化反転を示す図である。

図 19 は、室温における実施例 2 のスピン注入デバイスのスピン注入磁化反転を示す図である。

図 20 は、室温における比較例の (a) 磁気抵抗曲線と、(b) スピン注入磁化反転を示す図である。

図 21 は、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜の X 線回折を測定した結果を示す図である。

図 22 は、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜の室温における磁化特性を示す図である。

図 23 は、図 13 に示すトンネル磁気抵抗効果素子の抵抗の磁場依存性を示す図である。

図 24 は、図 12 に示すトンネル磁気抵抗効果素子の抵抗の磁場依存性を示す図である。

図 25 は、従来のスピン磁化反転の原理を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面に示した実施形態に基づいて本発明を詳細に説明する。各図において同一又は対応する部材には同一符号を用いる。

図 1 は本発明のスピン注入デバイスの概念図であり、(a) は SyAF のスピンの下向きの状態、(b) はスピン注入により SyAF のスピンの上向きになった状態を示す概念図である。図 1 に示すように、本発明のスピン注入デバイス 10 は、スピン偏極部 9 と注入接合部 7 とを有するスピン注入部 1 と、反強磁性結合する非磁性層 2 を介して第 1 の磁性層 4 と第 2 の磁性層 6 とが三層構造を形成する SyAF 3 とを備え、これらが積層構造を形成する。

まず、本発明に係る SyAF 3 について説明する。

強磁性体が単層膜の磁化反転に必要な磁場 H_{sw} は、一軸磁気異方性 K_u 、飽和磁化 M_s 、膜厚 t 、幅 w を用いて一般に次の式(2)で与えられる。

$$H_{sw} = 2K_u / M_s + C(k) t M_s / w \quad (2)$$

ここで、第1項は磁気異方性による項、第2項は反磁界による項である。

一方、同様に単磁区構造をとる場合、二つの強磁性層の膜厚 t_1 、 t_2 、飽和磁化 M_1 、 M_2 をもつSyAFの磁化反転磁場は次式(3)で与えられる。

$$H_{sw} = 2K_u / \Delta M + C(k) (t_1 + t_2) \Delta M / w \quad (3)$$

ここで、 $\Delta M = (t_1 + t_2) / (M_1 t_1 - M_2 t_2)$ 、 w はSyAFの幅である。

上記式(2)及び式(3)において、 $C(k)$ はアスペクト比 k に依存する反磁界係数であり、 k が1に近づくほど小さくなり、 $k=1$ では $C(k)=0$ である。ここで、アスペクト比 k は、 t/w である。したがって、第1の磁性層4の場合には t_1/w であり、第2の磁性層6の場合には、 t_2/w である(図1(a)参照)。

微小な素子の場合、一般に式(2)、式(3)ともに第2項の方が第1項を上回るので、また $\Delta M < M_s$ であるから、 w が同じときSyAFの方が磁化反転磁場が小さくなる。一方、 $C(k)$ は $k=1$ のときゼロとなるので、磁化反転磁場は式(2)、式(3)の第1項、すなわち磁気異方性によって決定され、素子サイズに依存しなくなる。しかし、単層膜の場合には k が少なくとも2以下では多磁区構造となるため、磁化反転磁場は式(2)では与えられず、その値は、より大きくなるとともに素子サイズに依存する。したがって、単層膜の場合には $k \leq 2$ の素子は現実的でない。

ところが本発明者らは、本発明に係るSyAFの場合には $k \leq 2$ 、特に $k=1$ でも単磁区構造になることを見出した。その結果、本発明に係るSyAFは、より小さな磁化反転磁場を得ることができ、特に $k=1$ の素子では磁化反転磁場は素子サイズに依存しない。本発明はこの発見に基づいており、SyAFにスピン偏極電子を注入することで、より小さな電流密度で磁化反転を実現することができる。特に、 $k=1$ の場合には $C(k)$ がゼロになるため、磁化反転磁場が著しく小さくなる。

このような本発明に係る SyAF 3 は、図 1 (a) 及び (b) に示すように、非磁性層 2 を介して第 1 の磁性層 4 と第 2 の磁性層 6 との二つの磁性層が互いに反平行に磁気結合している三層構造であり、それぞれの膜厚はナノメートルサイズで形成されている。この SyAF 3 にスピン注入部 1 の非磁性金属層の注入接合部 7 を介して強磁性層のスピン偏極部 9 からスピン注入することで、SyAF 3 の磁化反転を実現する。

非磁性層 2 はこれを介した両磁性層の磁化を反強磁性結合させる物質であり、この反強非磁性層として、ルテニウム (Ru)、イリジウム (Ir)、ロジウム (Rh) が利用可能である。なお、図 1 (a) 中、5 及び 8 は電流を流すための端子を示している。強磁性層及び磁性層は導電体であるので電極との兼用ができるが、電極を別に設けて電流を流してもよい。

図 1 (b) に示すように、本発明に係る SyAF 3 においては、第 1 の磁性層 4 のスピンと第 2 の磁性層 6 のスピンの反平行状態を維持したまま磁氣的に結合している。すなわち、第 1 の磁性層 4 の磁化と第 2 の磁性層 6 の磁化とは、大きさの異なる反平行状態の磁化、つまり大きさの異なる反平行状態のスピンを有している。第 1 の磁性層 4 の厚さを t_1 、磁化を M_1 とし、第 2 の磁性層 6 の厚さを t_2 、磁化を M_2 とすると、磁化の大きい方の向き ($t_1 M_1 - t_2 M_2$) を図 1 中の強磁性層 9 のスピンを示す矢印に対して SyAF のスピンの向き \uparrow 又は \downarrow とすることができる。SyAF 3 の磁性層 4 及び磁性層 6 の反平行磁化の大きさに差異を設けるには、 $t_1 M_1$ と $t_2 M_2$ とが異なるようにすればよい。

スピン注入部 1 は強磁性層からなるスピン偏極部 9 と非磁性導電層からなる注入接合部 7 とを積層した構造であり、非磁性導電層の注入接合部 7 はナノメートルサイズである。ここで、ナノメートルサイズとは電子がその運動量とスピンを保存したまま伝導可能な大きさを意味する。つまり、この注入接合部 7 はスピン保存伝導可能な大きさである。注入接合部 7 が金属の場合には、電子の平均自由行程は $1 \mu\text{m}$ 以下であり、この $1 \mu\text{m}$ 以下のサイズの素子では、注入されたスピンは緩和することなく他方に流れ込むことができる。スピン注入部 1 の注入接合部 7 は図 2 に示すように非磁性絶縁層 12 であってもよい。この非磁性絶縁層 12 はトンネル電流が流れるトンネル接合可能な大きさのナノメートルサイズであ

り、数nmである。

強磁性層からなるスピン偏極部9は強磁性体であるが、伝導を担うフェルミ面でのアップスピン電子とダウンスピン電子の数が異なっており、この強磁性層のスピン偏極部9からスピン偏極した電子が非磁性金属層の注入接合部7に流れ込むようになっている。

このような本発明に係るスピン注入デバイスでは、1ミリアンペア(mA)以下の非常に小さな電流を流して、膜面内垂直方向に強磁性層のスピン偏極部9から非磁性金属層(又は非磁性絶縁層12)の注入接合部7を介してスピン注入すると、SyAF3の磁性層4のスピンと磁性層6のスピンとが反平行状態を維持したまま磁化反転する。したがって、本発明のスピン注入デバイスでは、より小さな電流密度でスピン注入による磁化反転ができる。これにより電流を流して磁界を印加することなく、微小な電流を流すだけでスピン注入磁化反転ができるので、ロジック、メモリ及びストレージを備えたスピン注入デバイスが実現可能となる。

次に、第2の実施の形態を説明する。図3は本発明のスピン注入デバイスに係る第2の実施形態を示す概略図である。図3を参照すると、この実施形態のものは、スピン偏極部9が反強磁性層21と強磁性層23とを有する構造であり、強磁性層23に反強磁性層21を近接させることで強磁性層23のスピンを固定している。また、注入接合部はスピン保存伝導可能な非磁性金属層25であるが、これに代えてトンネル接合可能な絶縁層を用いてもよい。このような構成ではスピン偏極部のスピンを固定してスピン注入し、SyAFの磁化反転ができる。

次に、第3の実施の形態を説明する。図4は第3の実施形態のスピン注入デバイスを示す概略図である。図4を参照すると、このスピン注入デバイス14は、反強磁性層21と強磁性固定層26とからなるスピン偏極部9と、強磁性固定層に接して設けられる注入接合部となる非磁性層7と、非磁性層7上に強磁性フリー層27及び非磁性層28からなる二層構造を備えている。

スピン注入部1は、スピン偏極部9と注入接合部7とからなっていて、スピン偏極部9において、強磁性固定層26に反強磁性層21を近接させることで強磁性固定層26のスピンを固定している。注入接合部7はスピン保存伝導可能なC

uなどの非磁性金属層25であるが、これに代えてトンネル接合可能な絶縁層12を用いてもよい。

第3実施形態のスピ注入デバイス14が図3に示したスピ注入デバイスと異なるのは、SyAF3の代りに強磁性フリー層27及び非磁性層28を備えていることである。非磁性層28は強磁性フリー層27との界面において、多数（マジョリティ）スピンを反射させ、少数（マイノリティ）スピンを透過させるために設けている。したがって、非磁性層28の膜厚は、少数スピンスピンを保存したまま動ける距離、すなわちスピ拡散長以内にしておけばよい。

ここで、強磁性フリー層27としてはCoまたはCo合金を用いることができる。非磁性層28としては、Ru、Ir、Rhが利用可能であり、特にRuを用いるのが好適である。また、Ruのスピ拡散長は14nmであることが知られており、Ruの膜厚は0.1nm～20nmとすればよい。以下、強磁性フリー層27にCoまたはCo合金を用い、非磁性層28にRuを用いるとして説明する。

図5は上記第3の実施形態のスピ注入デバイス14の磁化反転を説明する模式図である。図5において、強磁性固定層26から強磁性フリー層27へ電子が注入されると、多数スピ電子17が強磁性フリー層27の磁化を強磁性固定層26の磁化に揃うようにトルク18を与える。この際、CoまたはCo合金27とRu28の界面においては、多数スピ電子が強く散乱（反射）され、少数スピ電子はあまり散乱を受けない（透過）ことが知られている。したがって、図5に示すように、CoまたはCo合金27とRu28の界面において反射された多数スピ電子19は、CoまたはCo合金27の膜厚がスピ伝導が保存される程度に薄ければ、この反射された多数スピ電子19も強磁性フリー層27に同様のトルク18'を与える。これにより、実質的に強磁性フリー層27のトルクが増大し、強磁性固定層26の磁化と同じ向きになる。一方、電流の向きを逆に与え、Ru層28からCoまたはCo合金27側に電子を注入すると、多数スピ電子はCoまたはCo合金27とRu28の界面で反射され、少数スピ電子だけがCoまたはCo合金からなる強磁性フリー層27に注入され、この少数スピ電子が強磁性フリー層27のスピにトルクを与え、そのスピを同じ向

き、つまり下向きにそろえようとする。これにより、強磁性フリー層 27 の少数スピン電子によるトルクが増大し、強磁性フリー層 27 のスピンは強磁性固定層 26 の磁化と反平行になる。このように本発明のスピン注入デバイス 14 によれば、非磁性層 28 の挿入により、スピン偏極部 9 のスピンを固定してスピン注入し、強磁性フリー層 27 の磁化反転を従来のスピン注入磁化反転よりも低い電流密度で行うことができる。

さらに、第 4 の実施形態のスピン注入デバイスを図 6 を参照して説明する。この実施形態のスピン注入デバイス 16 が図 4 に示したスピン注入デバイス 14 と異なるのは、非磁性層 28 上にさらに強磁性固定層 29 を備えている点にある。他の構成は図 4 に示すスピン注入デバイス 14 と同じであるので説明は省略する。ここで、強磁性フリー層 27 及び強磁性固定層 29 は、SyAF3 のようにそれらの磁化が反平行とならないように、かつ、スピン保存伝導が生起するように非磁性層 28 の膜厚を決めればよい。したがって、強磁性フリー層 27 及び強磁性固定層 29 として Co または Co 合金を、非磁性層 28 として Ru を用いた場合には、Ru の厚さは、SyAF3 とならないように、2 ~ 20 nm 程度とすればよい。

次に、第 4 の実施形態のスピン注入デバイス 16 の動作について説明する。図 6 において、強磁性固定層 26 から強磁性フリー層 27 へ電子が注入された場合には、上記第 3 の実施形態のスピン注入デバイス 14 と同様に、Co または Co 合金からなる強磁性フリー層 27 の磁化は、強磁性固定層 26 の磁化と同じ向きになる。

これに対して、電流の向きを逆に与えた場合を図 7 を参照して説明する。図 7 は第 4 実施形態のスピン注入デバイス 16 の磁化反転を説明する模式図である。強磁性固定層 29 から強磁性フリー層 27 へ電子が注入されると、多数スピン電子 37 が強磁性固定層 29 と Ru 層 28 の界面で強く反射され、強磁性フリー層 27 へは到達しない。この際、Co または Co 合金 27 の膜厚がスピン伝導が保存される程度に薄ければ、少数スピン電子 39 は散乱を受けないので強磁性フリー層 27 に到達し、強磁性フリー層 27 のスピンを揃えるようにトルク 38 を与える。したがって、強磁性フリー層 27 の磁化は、強磁性固定層 26 とは反平行

となる。これにより、Ru層28がない場合よりも、多数スピン電子37が強磁性フリー層27に到達しなくなり、より小さい電流密度で磁化反転ができる。

このように、本実施形態のスピン注入デバイス16によれば、スピン偏極部9のスピンを固定してスピン注入し、SyAF3の代りに用いる強磁性フリー層27、非磁性層28、強磁性固定層29において、強磁性フリー層27の磁化反転を低電流密度で行うことができる。

上記スピン注入デバイスにおいて、強磁性フリー層27の磁化反転が起こるとき、強磁性固定層26の磁化と平行又は反平行となることにより、反強磁性層21と強磁性固定層26とCuなどの非磁性金属層25からなる注入接合部7と強磁性フリー層27とを含む層構造は、CPP型の巨大磁気抵抗効果素子と同じように、巨大磁気抵抗効果が生じる。

また、非磁性層7がトンネル接合可能な絶縁層12である場合に強磁性フリー層27の磁化反転が起こると、反強磁性層21と強磁性固定層26とトンネル接合可能な絶縁層12と強磁性フリー層27とを含む層構造は、CPP型のトンネル磁気抵抗効果素子と同じように、トンネル磁気抵抗効果が生じる。

次に、本発明のスピン注入磁気装置について説明する。図8は本発明のスピン注入磁気装置の概略図である。スピン注入磁気装置30は、フリー層としたSyAF3と、強磁性層32及び反強磁性層34からなる固定層31とが、絶縁層33でトンネル接合した強磁性スピントンネル接合(MTJ)素子36であって、このMTJ素子36に強磁性層であるフリー層を磁化反転させるためのスピン注入部1を備えている。スピン注入部1は注入接合部をトンネル接合可能な絶縁層12にしたものである。

このようなスピン注入磁気装置では、強磁性層23から絶縁層12を介してSyAF3にスピン注入すると、このSyAF3の磁化が反転する。このSyAF3であるフリー層の磁化が↑又は↓に反転して固定層31の磁化と平行又は反平行となることにより、トンネル磁気抵抗(TMR)効果が出現する。したがって、このスピン注入磁気装置30は、より小さな電流密度でスピン注入によるフリー層の磁化反転を起こすことができる。

上記スピン注入磁気装置において、SyAF3を、図4に示した第3実施形態

のスピニ注入デバイス14の強磁性フリー層27及び強磁性自由層上に設ける非磁性層28からなる二層構造に代えた構成としてもよい。また、上記スピニ注入磁気装置において、SyAF3を、図6に示した第4実施形態のスピニ注入デバイス16の強磁性フリー層27、非磁性層28、非磁性層上に設ける強磁性層29からなる三層構造に代えた構成としてもよい。

このように本発明のスピニ注入磁気装置は、超ギガビット大容量・高速・不揮発メモリに利用可能になる。

このようなスピニ注入磁気装置では、フリー層のSyAFをトンネル接合可能な絶縁膜で挟み又は覆って、このSyAFに対応する部分のスピニ注入部でワード線として結合して微細加工し、固定層側の強磁性層にビット線を連結して微細加工することにより、MRAMやスピニ注入磁気メモリ装置の基本構造とすることができる。ここで、フリー層はSyAFの他には、強磁性フリー層27及び非磁性層28からなる二層構造または強磁性フリー層27、非磁性層28、非磁性層上に設ける強磁性層29からなる三層構造を用いることができる。

次に、本発明のスピニ注入デバイスやスピニ注入磁気装置に用いることができる磁性薄膜について説明する。

図9は本発明に用いることができる磁性薄膜の断面図である。図9に示すように、磁性薄膜41は、基板42上に、室温において $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜43を配設している。ここで、 $0 \leq x \leq 1$ である。 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜43は、室温で強磁性であり、電気抵抗率が $190 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度であり、かつ、基板を加熱することなくL2₁、B2、A2構造の何れか一つの構造を有している。上記 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜43を配設した基板を加熱することで、スピニ分極率の大きいL2₁構造の $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜43が得られやすい。ここで、基板42上の $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜43の膜厚は、1nm以上1 μm 以下であればよい。

図10は本発明に用い得る磁性薄膜の変形例の断面図である。本発明に用いる磁性薄膜45は、図9の磁性薄膜41の構造において、さらに基板42と $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）薄膜43との間にバッファ層44が挿入されている。バッファ層44を挿入することで、基板42上の Co_2F

$\text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x} \text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）薄膜 43 の結晶性をさらによくすることができる。

上記磁性薄膜 41, 45 に用いる基板 42 は、熱酸化 Si、ガラスなどの多結晶、MgO、 Al_2O_3 、GaAs などの単結晶を用いることができる。また、バッファ層 44 としては、Al, Cu, Cr, Fe, Nb, Ni, Ta, NiFe などを用いることができる。上記 $\text{Co}_2 \text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x} \text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）薄膜 43 の膜厚は、1 nm 以上で 1 μm 以下であればよい。この膜厚が 1 nm 未満では実質的に後述する L2₁, B2, A2 構造の何れか一つの構造を得るのが困難になり、そして、この膜厚が 1 μm を超えるとスピン注入デバイスとしての応用が困難になり好ましくない。

次に、上記構成の磁性薄膜の作用を説明する。図 11 は、磁性薄膜に用いる $\text{Co}_2 \text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x} \text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）の構造を模式的に説明する図である。図に示す構造は、bcc（体心立方格子）の慣用的単位胞の 8 倍（格子定数で 2 倍）の構造を示している。 $\text{Co}_2 \text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x} \text{Al}$ の L2₁ 構造においては、図 11 の I の位置に Fe と Cr が組成比として $\text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）となるように配置され、II の位置に Al、III と IV の位置に Co が配置される。また、 $\text{Co}_2 \text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x} \text{Al}$ の B2 構造においては、図 11 の I の位置と II の位置に、Fe と Cr と Al が不規則に配列される構造となる。この際、Fe と Cr の組成比は、 $\text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）となるように配置される。さらに、 $\text{Co}_2 \text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x} \text{Al}$ の A2 構造においては、Co, Fe, Cr および Al が不規則に置換した構造となる。この際、Fe と Cr の組成比は、 $\text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）となるように配置される。

次に、上記構成の磁性薄膜 41, 45 の磁気的性質を説明する。

上記構成の $\text{Co}_2 \text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x} \text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）薄膜 43 は、室温で強磁性であり、かつ、基板を加熱することなく L2₁, B2, A2 構造の何れか一つの構造の $\text{Co}_2 \text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x} \text{Al}$ 薄膜が得られる。また、上記構成の $\text{Co}_2 \text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x} \text{Al}$ 薄膜 43（ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）は膜厚が数 nm 程度の非常に薄い膜においても L2₁, B2, A2 構造の何れか一つの構造が得られる。

ここで、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）薄膜のB2構造は、従来得られていない特異な物質である。B2構造は、L2₁構造と類似しているが、異なるのはL2₁構造では、Cr(Fe)とAl原子が規則的に配置しているのに対し、B2構造は、不規則に配列していることである。また、A2構造は、Co, Fe, CrおよびAlが不規則に置換した構造となる。これらの違いはX線回折で測定することができる。

上記 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜43の組成xにおいて、 $0 \leq x \leq 0.8$ の範囲内では、特に基板を加熱することなくL2₁, B2の何れか一つの構造を得ることができる。また、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ ではA2構造が得られる。また、組成xにおいて、 $0 \leq x \leq 1$ の範囲内で、加熱した基板上的 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜の成膜や、基板を加熱することなく成膜した後の熱処理などにより、L2₁またはB2構造が得られる。

上記構成の磁性薄膜41, 45がハーフメタルであることを実験的に明らかにすることは難しいが、定性的にはトンネル接合を有するトンネル磁気抵抗効果素子を作製し、それが100%を超えるような非常に大きなTMRを示す場合にはハーフメタル的と考えることができる。絶縁膜の片側に $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43を強磁性層として用い、絶縁膜の他方の強磁性層にスピンの分極率が0.5のCoFe合金を用いてトンネル磁気抵抗効果素子を作製した結果、100%を超える大きなTMRを得た。これは(1)式から考えて、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43が、 $P=0.7$ 以上のスピンの分極率をもつことを示している。このような大きなTMRを得ることができたのは、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43が大きなスピンの分極率を有していることのほかに、室温でL2₁, B2, A2構造の何れか一つの構造が得られるという発見に基づく。

これにより磁性薄膜41, 45によれば、基板を加熱する必要がなく、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43が1nm以上の厚みで強磁性特性を得ることができる。これは、表面が酸化したり表面粗さが増大したりすることがなく、トンネル接合の界面をクリーンでかつシャープに作製することができたことにより、大きなスピンの分極率とトンネル磁気抵抗効果素子において大きなTM

Rを得ることができるものと推察される。

上記磁性薄膜 41, 45 は、本発明のスピン注入デバイスに用いる $SyAF3$ の第1及び第2の磁性層、あるいは、スピン注入部の強磁性層 9 などに用いることができる。また、磁性薄膜 41, 45 は、本発明のスピン注入デバイス 14, 16 に用いる反強磁性層 21 と強磁性固定層 26 と Cu などの非磁性金属層 25 と強磁性フリー層 28 とからなる層構造である CPP 型巨大磁気抵抗効果素子構造や、反強磁性層 21 と強磁性固定層 26 とトンネル接合可能な絶縁層 12 と強磁性フリー層 27 とからなる層構造であるトンネル磁気抵抗効果素子構造に用いることができる。さらに、本発明のスピン注入磁気装置に用いる MTJ 素子あるいはトンネル磁気抵抗効果素子の強磁性層に用いることができる。

次に、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子に係る第2の実施形態を示す。

図12は本発明に係る第2の実施形態による磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子の断面を示す図である。図12はトンネル磁気抵抗効果素子の場合を示している。この図に示すように、トンネル磁気抵抗効果素子 50 は、例えば、基板 42 上に $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜 43 が配設され、トンネル層となる絶縁層 51, 強磁性層 52, 反強磁性層 53 が順次積層された構造を有している。

ここで、反強磁性層 53 は、強磁性層 52 のスピンを固着させる、所謂、スピンバブル型の構造のために用いている。この構造においては、 $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜 43 をフリー層、強磁性層 52 をピン層と呼ぶ。また、強磁性層 52 は、単層構造と複数の層構造のいずれでもよい。絶縁層 51 には Al_2O_3 や Al の酸化物である AlO_x を、強磁性層 54 には $CoFe$, $NiFe$ 、あるいは、 $CoFe$ と $NiFe$ との複合膜などを、反強磁性層 53 には $IrMn$ などをを用いることができる。さらに、本発明のトンネル磁気抵抗効果素子 50 の反強磁性層 53 の上には、さらに保護膜となる非磁性の電極層 54 を堆積させることが好ましい。

図13は、本発明に係る第2の実施形態による磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子の変形例の断面を示す図である。本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子

子であるトンネル磁気抵抗効果素子55は、基板42上にバッファ層44と $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43が配設され、トンネル層となる絶縁層51と、磁性薄膜52と、反強磁性層53と、保護膜となる非磁性の電極層54が順次積層された構造を有している。図13が図12の構造と異なるのは、図12の構造に、さらに、バッファ層44が配設された点である。他の構造は図12と同じである。

図14は、本発明に係る第2の実施形態による磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子の変形例の断面を示す図である。本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子であるトンネル磁気抵抗効果素子60は、基板42上にバッファ層44と $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43が配設され、トンネル層となる絶縁層51と、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜56と、反強磁性層53と、保護膜となる非磁性の電極層54とが順次積層された構造を有している。図14が図13の構造と異なるのは、図13のピン層となる強磁性層52も、本発明の磁性薄膜である $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜56を用いた点である。他の構造は図13と同じである。

トンネル磁気抵抗効果素子50, 55, 60に電圧を加える場合は、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43またはバッファ層44と電極層54との間に印加される。また、外部磁界は、膜面内に平行に印加される。バッファ層44から電極層54への電流は、膜面垂直方向に電流を流すCPP構造により流すことができる。

ここで、上記トンネル磁気抵抗効果素子50, 55, 60に用いる基板42は、熱酸化Si、ガラスなどの多結晶、 MgO 、 Al_2O_3 、GaAsなどの単結晶であってよい。また、バッファ層44には、Al, Cu, Cr, Fe, Nb, Ni, Ta, NiFeなどを用いることができる。上記 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43の膜厚は1nm以上で1 μm 以下であればよい。この膜厚が1nm未満では実質的にL2, B2, A2構造の何れか一つの構造を得るのが困難になり、そして、この膜厚が1 μm を超えるとトンネル磁気抵抗効果素子としての応用が困難になり好ましくない。上記構成の本発明のトンネル磁気抵抗効果素子50, 55, 60は、スパッタ法、蒸着法、レーザアブレーション

ン法、MBE法などの通常の薄膜成膜法と、所定の形状の電極などを形成するためのマスク工程などを用いて製造することができる。

つぎに、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子であるトンネル磁気抵抗効果素子の50及び55の動作について説明する。

本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子50, 55は、二つの強磁性層43, 52を用い、一方には反強磁性層53が近接し、近接した強磁性層52（ピン層）のスピンを固着させるスピバルブ型を用いているので、外部磁界が印加されたときには、他方の強磁性層でフリー層である $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43のスピンのみが反転される。これにより、スピバルブ効果により強磁性層52の磁化は、反強磁性層53との交換相互作用によってスピンの1方向に固定されるので、フリー層である $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43のスピンの平行、反平行が容易に得られ、また、強磁性層が $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43であるためにスピン分極率が大きいことから、本発明のトンネル磁気抵抗効果素子の50, 55のTMRは非常に大きくなる。この際、フリー層である $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43の磁化が小さいため、反磁界が小さくそれだけ小さな磁界で磁化反転を起こすことができる。これにより、本発明のトンネル磁気抵抗効果素子50, 55は、MRAMなど低電力での磁化反転を必要とする磁気デバイスに好適である。

次に、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子であるトンネル磁気抵抗効果素子60の動作について説明する。

トンネル磁気抵抗効果素子60は、さらに、ピン層の強磁性層56もフリー層である強磁性の $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43と同じ $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) を用いているので、上記(1)式の分母がより小さくなり、さらに、本発明のトンネル磁気抵抗効果素子のTMRは大きくなる。これにより、本発明のトンネル磁気抵抗効果素子60は、MRAMなど低電力での磁化反転を必要とする磁気デバイスに好適である。

次に、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子に係る第3の実施形態を示す。図15は、本発明に係る第3の実施形態による磁性薄膜を用いた磁気抵抗効

果素子の断面を示す図である。本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子は、巨大磁気抵抗効果素子の場合を示している。図に示すように、巨大磁気抵抗効果素子70は、基板42上に、バッファ層44と強磁性体となる本発明の $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43が配設され、非磁性金属層61と強磁性層62と保護膜となる非磁性の電極層54とが順次積層された構造を有している。巨大磁気抵抗効果素子のバッファ層44と電極層54との間に電圧が印加される。また、外部磁界は、膜面内に平行に印加される。バッファ層44から電極層54への電流は、膜面垂直方向に電流を流すタイプであるCPP構造により流すことができる。

図16は、本発明に係る第3の実施形態による磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子の変形例の断面を示す図である。本発明の巨大磁気抵抗効果素子75が、図15の巨大磁気抵抗効果素子70と異なるのは、強磁性層62と電極層54との間に反強磁性層53を設け、スピンバルブ型の巨大磁気抵抗効果素子とした点である。他の構造は、図15と同じであるので説明は省略する。

反強磁性層53は、近接したピン層となる強磁性層62のスピンを固着させる働きをする。ここで、巨大磁気抵抗効果素子70、75のバッファ層44と電極層54との間に電圧が印加される。また、外部磁界は、膜面内に平行に印加される。バッファ層44から電極層54への電流は、膜面垂直方向に電流を流すタイプであるCPP構造により流すことができる。

上記巨大磁気抵抗効果素子70、75の基板42は、熱酸化Si、ガラスなどの多結晶、さらに、 MgO 、 Al_2O_3 、 GaAs などの単結晶を用いることができる。また、バッファ層44として、Al、Cu、Cr、Fe、Nb、Ni、Ta、NiFeなどを用いることができる。非磁性金属層61としては、Cu、Alなどを用いることができる。また、強磁性層62としては CoFe 、 NiFe 、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜などの何れか一つか、またはこれらの材料からなる複合膜を用いることができる。そして、反強磁性層53にはIrMnなどを用いることができる。上記 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43の膜厚は、1nm以上で1 μm 以下であればよい。この膜厚が1nm未満では実質的にL21、B2、A2構造の何れか一つの構造を得るのが

困難になり、そして、この膜厚が $1\mu\text{m}$ を超えると巨大磁気抵抗効果素子としての応用が困難になり好ましくない。上記構成の本発明の巨大磁気抵抗効果素子70, 75は、スパッタ法、蒸着法、レーザアブレーション法、MBE法などの通常の薄膜成膜法と、所定の形状の電極などを形成するためのマスク工程などを用いて製造することができる。

本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子である巨大磁気抵抗効果素子70は、強磁性層である $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) 薄膜43のスピンの分極率が大きいことから、スピン依存散乱が大きく、大きな磁気抵抗、即ち、GMRが得られる。

磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子であるスピンバルブ型の巨大磁気抵抗効果素子75の場合には、ピン層である強磁性層62のスピンは反強磁性層53により固定されており、外部磁界を印加することで、フリー層である $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43のスピンの状態が外部磁界により平行と反平行の状態になる。上記 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜43はスピンの分極率が大きいことためスピン依存散乱が大きく、かつ、抵抗が大きいため反強磁性層53によるGMRの低下を抑制できる。

次に、本発明の磁性薄膜による磁気抵抗効果素子を用いた磁気装置に係る第4の実施形態を示す。

図9～図16に示すように、本発明の磁性薄膜を用いた各種の磁気抵抗効果素子は、室温において、低磁界でTMR、または、GMRが非常に大きくなる。

図17は、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子であるトンネル磁気抵抗効果素子や巨大磁気抵抗効果素子に外部磁界を印加したときの抵抗を模式的に説明する図である。図の横軸は、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子に印加される外部磁界で、縦軸が抵抗である。ここで、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子は、巨大磁気抵抗効果やトンネル磁気抵抗効果を得るための必要な電圧が、十分に印加されている。

図示するように、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子の抵抗は、外部磁界により大きな変化を示す。外部磁界を領域(I)より印加し、外部磁界を減少させ、零として、さらに外部磁界を反転して増大させると、領域(II)から領

域 (III) において最小の抵抗から最大の抵抗に変化する。ここで、領域 (II) の外部磁界を H_1 とする。さらに、外部磁界を増加させると、領域 (III) から領域 (IV) を経て領域 (V) までの抵抗変化が得られる。

これにより、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子は、領域 (I) と、領域 (V) の外部磁界において、強磁性層 62 とフリー層である $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ ($0 \leq x \leq 1$) 薄膜 43 のスピンの平行となり、領域 (III) ではそれらが反平行の状態となる。

ここで、磁気抵抗変化率は、外部磁界を印加したとき、下記 (4) 式で表され、この値が大きいほど磁気抵抗変化率としては望ましい。

$$\text{磁気抵抗変化率} = (\text{最大の抵抗} - \text{最小の抵抗}) / \text{最小の抵抗} (\%) \quad (4)$$

これにより、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子は、図 17 に示すように、磁界が零から H_1 より極く僅かに大きい磁界、即ち低い磁界を加えることで、大きな磁気抵抗変化率が得られる。

図 17 で説明したように、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子は、室温において、低磁界で大きな TMR または GMR を示すので、磁気抵抗センサとして用いれば、感度の高い磁気素子を得ることができる。

また、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子は、室温において、低磁界で大きな TMR または GMR を示すので、感度の高い読み出し用の磁気ヘッド及びこれらの磁気ヘッドを用いた各種の磁気記録装置を構成することができる。

また、本発明の磁性薄膜を用いた磁気抵抗効果素子である、例えば、MTJ 素子をマトリックス状に配置し、別に設けた配線に電流を流して外部磁界を印加する。この MTJ 素子を構成するフリー層の強磁性体の磁化を、外部磁界により互いに平行と反平行に制御することにより、“1”、“0”を記録させる。さらに、読み出しは TMR 効果を利用して行うことなどにより、MRAM などの磁気装置を構成することができる。

また、本発明の磁気抵抗効果素子である CPP 構造の GMR 素子においては、GMR が大きいので、ハードディスク駆動装置 (HDD) や MRAM などの磁気装置の大容量化ができる。

実施例 1

次に、実施例 1 について説明する。実施例 1 は、図 4 に示すスピン注入デバイス 14 の構造に相当するものである。

マグネトロンスパッタ法を用いて、熱酸化 Si 基板上に Ta (2 nm) / Cu (20 nm) / IrMn (10 nm) / Co₉₀Fe₁₀ (5 nm) / Cu (6 nm) / Co₉₀Fe₁₀ (2.5 nm) / Ru (0.45 nm) / Cu (5 nm) / Ta (2 nm) を順にスパッタした。

ここで、熱酸化 Si 基板上及びその最上層の Ta と Cu からなる層は電極となる層である。IrMn 層及び Co₉₀Fe₁₀ 層は、それぞれ、反強磁性層 21 及び強磁性固定層 26 からなるスピン偏極部 9 である。Cu は注入接合部 7 である。Co 合金の Co₉₀Fe₁₀ 及び Ru は非磁性層 7 の Cu 上に配設した強磁性フリー層 27 及び非磁性層 28 である。

次に、この膜を電子ビームリソグラフィと Ar イオンミリングを用いて微細加工し、図 4 に示すようなスピン注入デバイス 14 を作製した。素子サイズは $300 \times 100 \text{ nm}^2$ である。

図 18 は室温における実施例 1 のスピン注入デバイス 14 のスピン注入磁化反転を示す図である。図において、横軸は、強磁性フリー層 27 から強磁性固定層 26 への電流を正方向としたときのスピン注入デバイス電流 (mA) を示し、縦軸はそのときの抵抗 (Ω) を示している。最初に、スピン注入デバイス 14 に外部磁界 H を印加して、反平行状態、すなわち高抵抗の初期状態とした。このときの外部磁界 H は、500 e (エルステッド) である (図 18 の A 参照)。

図から明らかなように、A に示す微小電流の高抵抗状態から、正の向きに B で示す約 5 mA まで電流を流していくと抵抗が急激に減少し、磁化反転していることが分かる。さらに、電流を 20 mA まで増加してもこの低抵抗状態が保持されていることが分かる (図 18 の B ~ C 参照)。

次に、電流を減少しさらに負の方向に印加すると、約 -7.5 mA までは低抵抗を保持する (図 18 の C ~ D 参照)。それ以上の負電流を印加すると再び高抵抗状態になり、磁化反転することが分かる (図 18 の E ~ F 参照)。この磁化反転に要する電流密度は、 $2.4 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ であり、後述する比較例に比べ約 1/10 となった。また、磁気抵抗 (MR) は図示するように 0.97% で

あり、後述する比較例のスピンの反転構造における磁気抵抗と同じ値が得られた。これにより、実施例1のスピンの注入デバイス14においては、それに流す電流の向きを変えて、強磁性フリー層27の磁化反転を発現させることで、その抵抗を変化させることができる。

実施例2

次に、実施例2について説明する。実施例2は、図6に示すスピンの注入デバイス16の構造に相当するものである。

マグネトロンスパッタ法を用いて、熱酸化Si基板上にTa(2nm)/Cu(20nm)/IrMn(10nm)/Co₉₀Fe₁₀(5nm)/Cu(6nm)/Co₉₀Fe₁₀(2.5nm)/Ru(6nm)/Co₉₀Fe₁₀(5nm)/Cu(5nm)/Ta(2nm)を順にスパッタした。

ここで、熱酸化Si基板上及びその最上層のTaとCuからなる層は電極となる層である。IrMn層及びCo₉₀Fe₁₀層は、それぞれ、反強磁性層21と強磁性固定層26とからなるスピンの偏極部9である。Cuは注入接合部7である。Co合金のCo₉₀Fe₁₀、Ru、Co₉₀Fe₁₀は、それぞれ、非磁性層7のCu上に配設した強磁性フリー層27、非磁性層28、強磁性層29である。

実施例2のスピンの注入デバイス16が実施例1のスピンの注入デバイス14と異なるのは、Co₉₀Fe₁₀27上のRu28の膜厚を0.45nmから6nmと厚くしたことで、強磁性層29として膜厚5nmのCo₉₀Fe₁₀層29を設けたことである。

次に、実施例1と同じ方法で、素子サイズが100×100nm²のスピンの注入デバイス16を作製した。

図19は、室温における実施例2のスピンの注入デバイス16のスピンの注入磁化反転を示す図である。図において、横軸は、強磁性フリー層27から強磁性固定層26への電流を正方向としたときのスピンの注入デバイス電流(mA)を示し、縦軸はそのときの抵抗(Ω)を示している。高抵抗の初期状態とするために印加した外部磁界Hは、150Oeである。図から明らかなように、実施例2のスピンの注入デバイス16は、実施例1のスピンの注入デバイス14と同様に電流が±約0.2mAで抵抗が変化し、磁化反転が発現することが分かる。この磁化反転に

要する電流密度は $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ となった。この値は、実施例 1 の約 $1/24$ となり、後述する比較例の約 $1/200$ である。また、磁気抵抗は約 1% であり、後述する比較例の磁気抵抗 (MR) と同じ値が得られた。このように、非磁性層 28 である Ru の膜厚を 6 nm とすることにより、磁化反転に要する電流密度を低くすることができた。

実施例 3

次に、実施例 3 について説明する。実施例 3 は、図 8 に相当する構造に対するものである。

マグネトロンスパッタ法を用いて、熱酸化 Si 基板上に Cu (100 nm) / NiFe (3 nm) / IrMn (10 nm) / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (3 nm) をまず作製した。次にこの膜の上に厚さ 3 nm の SiO_2 をスパッタし、さらにその上に $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (1 nm) / Ru (0.45 nm) / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (1.5 nm) / SiO_2 (3 nm) をスパッタした。次に、上部磁性層として、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (10 nm) / IrMn (10 nm) / Ta (5 nm) を成膜した。

この膜の断面を透過型電子顕微鏡を用いて調べた結果、 $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (1 nm) / Ru (0.45 nm) / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (1.5 nm) は SiO_2 中に一層だけ層状に分散した粒子状をしており、 SiO_2 を絶縁マトリックスとする二重トンネル構造であることがわかった。この構造に対して、上下の Cu と Ta 膜間に電圧を印加して電流を流し、そのときの抵抗を電流を変化させて室温で測定した結果、約 0.1 mA で抵抗の飛びを観測した。これは $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (1 nm) / Ru (0.45 nm) / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (1.5 nm) SyAF の磁化反転に伴う TMR の発現によるものであり、スピン注入によって磁化反転したことを意味している。

(比較例)

次に、比較例について説明する。比較例は、図 25 に示す従来のスピン反転法に用いる三層構造の第 1 の強磁性層 101 上にさらに反強磁性層を設けた構造である。すなわち、実施例 1 のスピン注入デバイス 14 において Ru 層のない構造として、熱酸化 Si 基板上に Ta (2 nm) / Cu (20 nm) / IrMn (10 nm) / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (5 nm) / Cu (6 nm) / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (2.5 nm)

m) / Cu (5 nm) / Ta (2 nm) を順にスパッタした。次に、実施例 1 と同じ方法で、素子サイズを $300 \times 100 \text{ nm}^2$ とした。

図 20 は、室温における比較例の (a) 磁気抵抗曲線と、(b) スピン注入磁化反転を示す図である。図 20 (a) において、横軸は印加する磁界 (Oe) であり、縦軸は抵抗 (Ω) である。素子電流は 1 mA である。磁気抵抗は、外部磁界が 0 (図 20 (a) の G 参照) からスイープして測定した。図 20 (a) から明らかなように、比較例の磁気抵抗 (MR) は 1.1% と、従来報告された値と同じ値であることが分かる。

また、図 20 (b) において、横軸は、第 2 の強磁性層 103 から第 1 の強磁性層 101 へ電流を流した場合を正方向とした電流 (mA) を示し、縦軸はそのときの抵抗 (Ω) を示している。図 20 (b) から明らかなように、電流がほぼ 0 から矢印の方向に電流を正から負にすることで、実施例 1 と同様に磁化反転が発現した (図 20 (b) の K~L 参照)。磁気抵抗は 0.98% で、磁化反転に要する電流密度は $2.4 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ であった。

次に、実施例 1~3 及び比較例とを対比する。

実施例においては、磁化反転に要する電流密度が、比較例よりも低下した。特に、実施例 2 のように Ru 層 28 の膜厚を 2~20 nm の範囲内とすれば、磁化反転に要する電流密度が $1 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ となり、従来例の 1/10 の値に低減化できることが分かった。

実施例 4

高周波スパッタ装置を用いて熱酸化 Si 基板 42 上に厚さ 100 nm の $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜 43 を基板温度を変えて作製した。

図 21 は、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜 43 の X 線回折を測定した結果を示す図である。図の横軸は回折角 2θ (度) であり、縦軸は回折 X 線の強度を \log (対数) 目盛りで示している。なお、図に示す下向きの矢印 (\downarrow) は、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜 43 の結晶の各面からの回折強度を表わしている。図 21 に示すように、基板を加熱しない状態で結晶化しており、その回折像の解析から格子定数 $a = 5.72 \text{ \AA}$ の B2 構造であることがわかった。また、基板を室温から 550°C まで加熱しても回折像は、あまり変化せず、熱的に安定である

ことが分かった。

一方、基板42の上に、CrやFeなどの適当なバッファ層44を用いて $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）薄膜43を作製したり、または、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）薄膜43のCrに対するFe置換量を少なくすると、 $2\theta = 27$ 度近傍に(111)面の回折X線のピークが確認された。これは、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）薄膜43が $L2_1$ 構造であることを示している。

次に、図21に示した $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜43の磁気特性を説明する。図22は $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜43の室温における磁化特性を示す図である。図の横軸は磁界H(Oe)であり、縦軸は磁化(emu/cm^3)である。図示するように、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜43はヒステリシスを示し強磁性体である。図から、飽和磁化が約 $300 \text{ emu}/\text{cm}^3$ と、保磁力が5エルステッド(Oe)であることが分かった。また、同じ $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜43を用いた磁性薄膜41、45を、基板42の温度を変えて作製したが、 400°C まで飽和磁化及び保磁力はほとんど変わらなかった。

このことから、室温ですでに結晶性の良いB2構造の $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜43が得られることを示唆している。さらに、室温において、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜43の電気抵抗率を測定した結果、電気抵抗率は約 $190 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。この値は、反強磁性体InMnの $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と同等である。

同様に、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）薄膜43において、 $x=0, 0.4, 0.6, 1.0$ とした組成の $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜43を室温で作製した。このようにして作製した $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜43をX線回折で評価したところ、得られた膜はいずれも $L2_1$ 、B2、A2構造の何れか一つの構造を示した。さらに、 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜43の電気抵抗率は、組成xの増大とともに減少する傾向にあり、 $x=1.0$ のとき約 $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であった。

実施例5

図13に示すスピンバルブ型のトンネル磁気抵抗効果素子55を室温で作製し

た。熱酸化Si基板42上に、高周波スパッタ装置とメタルマスクを用いて、Crをバッファ層44として、Cr(5nm)/Co₂Fe_{0.4}Cr_{0.6}Al(10nm)/AlO_x(1.2nm)/CoFe(5nm)/NiFe(5nm)/IrMn(10nm)/Cr(5nm)を順に積層して、トンネル磁気抵抗効果素子55を製作した。括弧内の数字はそれぞれの膜厚である。

Crはバッファ層44、Co₂Fe_{0.4}Cr_{0.6}Al薄膜43は強磁性のフリー層、AlO_xはトンネル絶縁層51、CoFe及びNiFeは強磁性層52のピン層で複合膜からなる強磁性体、IrMnは反強磁性層53であり、CoFe/NiFeの強磁性層52のスピンを固定する役割をしている。そして、反強磁性層53であるIrMn上のCrは、保護膜54である。なお、成膜時に1000Oeの磁界を印加して膜面内に一軸異方性を導入した。

このトンネル磁気抵抗効果素子55に外部磁界を印加して、室温で磁気抵抗を測定した。図23は、トンネル磁気抵抗効果素子55の抵抗の磁場依存性を示す図である。図の横軸は外部磁界H(Oe)であり、縦軸は抵抗(Ω)である。これから、TMRは107%と求まった。本発明のトンネル磁気抵抗効果素子55により得られたTMRは、従来のトンネル磁気抵抗効果素子のTMRが最大50%程度であることを考慮すると非常に大きく、Co₂Fe_{0.4}Cr_{0.6}Al薄膜のスピンスピン分極率が約0.7と高いことが分かった。

実施例6

バッファ層44として20nmのFeを用い、かつCo₂Fe_{0.6}Cr_{0.4}Al薄膜3を用いたこと以外は、実施例5と同様のスピバルブ型トンネル磁気抵抗効果素子55を作製した。このトンネル磁気抵抗効果素子55に外部磁界を印加して室温で磁気抵抗を測定した。その結果、92%のTMRが得られた。これからCo₂Fe_{0.6}Cr_{0.4}Al薄膜のスピンスピン分極率が高いことが分かった。

実施例7

バッファ層44を用いなくて、実施例6と同様にして、スピバルブ型トンネル磁気抵抗効果素子50を作製した。この場合のCo₂Fe_{0.4}Cr_{0.6}Al磁性薄膜はB2構造であった。このトンネル磁気抵抗効果素子50に外部磁界を印加して、室温で磁気抵抗を測定した。

図24はトンネル磁気抵抗効果素子50の磁気抵抗の磁場依存性を示す図である。図の横軸は外部磁界H(Oe)、左縦軸は抵抗(Ω)、右縦軸は測定した抵抗から計算したTMR(%)である。図の実線と点線は外部磁界をスイープさせたときの抵抗値を示している。これから、室温で約11%のTMRが得られた。さらに77Kの温度では32%のTMRが得られた。この場合の $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Al}$ 磁性薄膜43の構造はB2構造であり、さらに、バッファ層44を使用していないにもかかわらず、このような比較的大きなTMRが室温で得られたことから、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Al}$ 磁性薄膜がB2構造においても大きなスピン分極率を有していることが分かった。

実施例8

バッファ層44を用いないで、実施例6と同様にして、 Co_2FeAl 磁性薄膜43を用いたスピンバルブ型トンネル磁気抵抗効果素子50を作製した。この場合の Co_2FeAl 磁性薄膜43はA2構造であった。このトンネル磁気抵抗効果素子50に外部磁界を印加して、室温および5Kの低温で磁気抵抗を測定した。その結果、室温で8%、低温で42%の大きなTMRが得られた。これは、A2構造の Co_2FeAl 磁性薄膜においても大きなスピン分極率をもつことを示唆している。

実施例9

バッファ層44を用いないで、熱酸化Si基板上に保磁力差型のトンネル磁気抵抗効果素子である Co_2FeAl (10nm)/ AlO_x (1.4nm)/ CoFe (3nm)/Ta(10nm)を室温で製作した。ここで、括弧内の数字はそれぞれの膜厚である。上記保磁力差型のトンネル磁気抵抗効果素子とは、強磁性体である Co_2FeAl と CoFe との保磁力の違いを利用したトンネル磁気抵抗効果素子である。この保磁力差型のトンネル磁気抵抗効果素子のTMRは、スピンバルブ型のトンネル磁気抵抗効果素子と同様に、磁化が互いに平行または反平行かによって磁気抵抗に違いが現れる。

製作した保磁力差型のトンネル磁気抵抗効果素子により得られたTMRの値は、室温で8%であり、5Kの低温で42%であった。なお、このように基板を加熱しないで熱酸化Si基板上に作製したときの Co_2FeAl 薄膜43の結晶構

造はA 2 構造であった。

次に、このトンネル磁気抵抗効果素子を真空中において各種温度で熱処理し、それぞれのTMR特性を測定した。その結果、300℃で1時間熱処理したときのTMRは、室温で28%であり、5Kの低温で55%となり、室温で製作したときのTMRよりも非常に増大した。このときの Co_2FeAl 薄膜の結晶構造をX線回折で測定したところ、その結晶構造はL 2₁ 構造であった。

したがって、上記熱処理によるTMRの向上は、 Co_2FeAl 薄膜の結晶構造がA 2 構造からL 2₁ 構造に変化したためであり、L 2₁ 構造のスピンの分極率がA 2 構造のそれよりも大きいことを示唆している。

実施例 1 0

基板44としてGaAsを用いたこと以外は、実施例5と同様にしてスピンバルブ型トンネル磁気抵抗効果素子50を作製した。この場合の $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Al}$ 磁性薄膜43はL 2₁ 構造であった。このトンネル磁気抵抗効果素子50に外部磁界を印加して、室温で磁気抵抗を測定した。その結果、室温で125%の大きいTMRが得られ、L 2₁ 構造の $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Cr}_{0.6}\text{Al}$ 磁性薄膜のスピンの分極率は非常に大きいことが示唆された。

実施例 1 1

図16に示すスピンバルブ型の巨大磁気抵抗効果素子75を室温で作製した。高周波スパッタ装置とメタルマスクを用いて、熱酸化Si基板42上に、Al (100nm) / $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ (5nm) / Cu (6nm) / $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ (5nm) / NiFe (5nm) / IrMn (10nm) / Al (100nm) を順に堆積させて、スピンバルブ型の巨大磁気抵抗効果素子の多層膜構造を作製した。括弧内の数字はそれぞれの膜厚である。

ここで、Alはバッファ層44、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ はフリー層となる薄膜43、Cuは巨大磁気抵抗効果を発現するための非磁性金属層61である。 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ (5nm) 及びNiFe (5nm) の2層構造はピン層となる強磁性層62である。IrMnは反強磁性層53であり、ピン層となる強磁性層62のスピンを固定する役割をしている。最上層のAl層は電極54である。なお、成膜時に1000eの磁界を印加して膜面内に一軸異方性を

導入した。この堆積した多層膜を、電子線リソグラフィとA r イオンミリング装置を用いて微細加工し、 $0.5\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ の巨大磁気抵抗効果素子75を作製した。

この素子の上下の電極44, 54間に電圧を印加して、膜面垂直方向に電流を流し、外部磁界を印加して室温で磁気抵抗を測定した。これにより、約8%の磁気抵抗が得られた。この値は、従来のスピバルブ型のC P P構造の巨大磁気抵抗効果素子の磁気抵抗が1%未満であるのに対して、8倍の非常に大きな値であった。これにより、本発明のC P P構造の巨大磁気抵抗効果素子のG M Rが、従来のスピバルブ型C P P構造の巨大磁気抵抗効果素子のG M Rに比較して非常に大きくなるのは、 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜43のスピ分極率が高いことに起因していることが分かった。

さらに、このように大きなG M Rが得られる理由は上述したように、ピン層及びフリー層に用いた $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Al}$ 薄膜の抵抗率が、I r M nを用いた反強磁性層53の抵抗率と同等であることも寄与していることが分かった。

本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内で種々の変形が可能であり、それらも本発明の範囲内に含まれることはいふまでもない。

産業上の利用可能性

本発明のスピ注入デバイスによれば、小さな電流密度で磁化反転を起こすことができる。また本発明のスピ注入磁気装置は、より小さな電流密度でスピ注入によるM T Jのフリー層の磁化反転を起こすことができる。したがって、超ギガビット大容量・高速・不揮発のM R A Mをはじめ種々の磁気装置や磁気メモリ装置に利用可能になる。

また、本発明によれば、L 21, B 2, A 2構造の何れか一つの構造を有する $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ （ここで、 $0\leq x\leq 1$ ）を用いた磁性薄膜は、室温において、加熱せずに作製することができる。さらに、強磁性特性を示し、スピ分極率が大きい。

また、本発明のL 21, B 2, A 2構造の何れか一つの構造を有する Co_2F

$\text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x} \text{Al}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜を用いた巨大磁気抵抗効果素子によれば、室温において、低外部磁界で非常に大きなGMRを得ることができる。また、トンネル磁気抵抗効果素子によっても、同様に、非常に大きなTMRを得ることができる。

さらに、本発明のL21, B2, A2構造の何れか一つの構造を有する $\text{Co}_2 \text{Fe}_x \text{Cr}_{1-x} \text{Al}$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜を用いた各種の磁気抵抗効果素子を、超ギガビット大容量と高速の磁気ヘッドや不揮発性で高速動作するMRAMをはじめ種々の磁気装置へ応用することにより、新規な磁気装置が実現できる。この場合、飽和磁化が小さいためスピン注入による磁化反転磁場が小さくなり、低消費電力で磁化反転を実現できるほか、半導体への効率的なスピン注入が可能になり、スピンFETが開発される可能性があるなど、広くスピントロニクス分野を拓くキー材料として利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. スピン偏極部と注入接合部とを有するスピン注入部と、
非磁性層を介して磁氣的に反平行に結合した磁化の大きさが異なる第1の磁性層及び第2の磁性層を有するS y A Fと、を備え、
上記S y A Fと上記注入接合部とが接合しており、
上記スピン注入部からスピン偏極電子を注入し上記第1の磁性層及び上記第2の磁性層の磁化が反平行状態を維持したまま磁化反転することを特徴とする、スピン注入デバイス。
2. 前記スピン注入部の注入接合部が、非磁性導電層又は非磁性絶縁層であることを特徴とする、請求項1に記載のスピン注入デバイス。
3. 前記スピン偏極電子が、前記スピン注入部の注入接合部において、スピン保存伝導可能又はトンネル接合可能であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のスピン注入デバイス。
4. 前記スピン注入部のスピン偏極部が、強磁性層であることを特徴とする、請求項1～3の何れかに記載のスピン注入デバイス。
5. 前記スピン注入部のスピン偏極部が、強磁性層のスピンを固定する反強磁性層に接して設けられることを特徴とする、請求項1～3の何れかに記載のスピン注入デバイス。
6. 前記スピン注入部の注入接合部と接合したS y A Fの第1の磁性層及び第2の磁性層のアスペクト比が、2以下であることを特徴とする、請求項1～5の何れかに記載のスピン注入デバイス。
7. 非磁性層を介して磁氣的に反平行に結合した磁化の大きさが異なる第1の磁性層及び第2の磁性層を有するとともに、この第1の磁性層及び第2の磁性層の磁化が反平行状態を維持したまま磁化反転可能なフリー層と、
上記フリー層と絶縁層を介してトンネル接合した強磁性固定層と、を備え、
上記強磁性固定層と上記フリー層とが強磁性スピントンネル接合したことを特徴とする、スピン注入磁気装置。
8. 前記構成に加え、前記フリー層に接合する注入接合部とスピン偏極部

とを有するスピン注入部を備えたことを特徴とする、請求項 7 に記載のスピン注入磁気装置。

9. 前記スピン注入部の注入接合部が、非磁性導電層又は非磁性絶縁層であることを特徴とする、請求項 8 に記載のスピン注入磁気装置。

10. 前記スピン偏極電子が、前記スピン注入部の注入接合部において、スピン保存伝導可能又はトンネル接合可能であることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載のスピン注入磁気装置。

11. 前記スピン注入部のスピン偏極部が、強磁性層であることを特徴とする、請求項 8 ～ 10 の何れかに記載のスピン注入磁気装置。

12. 前記スピン注入部のスピン偏極部が、強磁性層のスピンを固定する反強磁性層に接して設けられることを特徴とする、請求項 8 ～ 10 の何れかに記載のスピン注入磁気装置。

13. 前記スピン注入部の注入接合部と接合したフリー層の第 1 の磁性層及び第 2 の磁性層のアスペクト比が、2 以下であることを特徴とする、請求項 7 ～ 12 の何れかに記載のスピン注入磁気装置。

14. 前記スピン注入部をワード線としたことを特徴とする、請求項 8 ～ 13 の何れかに記載のスピン注入磁気装置。

15. 強磁性固定層を含むスピン偏極部と非磁性層の注入接合部とからなるスピン注入部と、該スピン注入部に接して設けられる強磁性フリー層と、を含むスピン注入デバイスにおいて、

上記非磁性層が絶縁体または導電体からなり、上記強磁性フリー層の表面に非磁性層が設けられ、上記スピン注入デバイスの膜面垂直方向に電流を流し、上記強磁性フリー層の磁化を反転させることを特徴とする、スピン注入デバイス。

16. 前記強磁性フリー層は Co または Co 合金であり、前記強磁性フリー層の表面に設けられる非磁性層は Ru 層であり、その膜厚が 0.1 ～ 20 nm であることを特徴とする、請求項 15 に記載スピン注入デバイス。

17. 強磁性固定層を含むスピン偏極部と非磁性層の注入接合部とからなるスピン注入部と、該スピン注入部に接して設けられる強磁性フリー層と、を含むスピン注入デバイスにおいて、

上記非磁性層が絶縁体または導電体からなり、
上記強磁性フリー層の表面に非磁性層と強磁性層とが設けられ、
上記スピン注入デバイスの膜面垂直方向に電流を流し、上記強磁性フリー層の磁化を反転させることを特徴とする、スピン注入デバイス。

18. 前記強磁性フリー層及び前記強磁性層はCoまたはCo合金であり、前記強磁性フリー層の表面に設けられる非磁性層はRu層であり、その膜厚が2～20nmであることを特徴とする、請求項17に記載スピン注入デバイス。

19. 前記請求項15～18のいずれかに記載のスピン注入デバイスを用いたことを特徴とする、スピン注入磁気装置。

20. 前記請求項15～18のいずれかに記載のスピン注入デバイスを用いたことを特徴とする、スピン注入磁気メモリ装置。

21. 基板と該基板上に形成される $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜と、を備え、

上記 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜はL2₁、B2、A2構造の何れか一つの構造を有し、かつ、 $0 \leq x \leq 1$ であることを特徴とする磁性薄膜。

22. 前記基板を加熱することなく前記 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜が成膜されたことを特徴とする、請求項21に記載の磁性薄膜。

23. 前記基板が、熱酸化Si、ガラス、MgO単結晶、GaAs単結晶、 Al_2O_3 単結晶の何れか一つであることを特徴とする、請求項21又は22に記載の磁性薄膜。

24. 前記基板と前記 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ 薄膜の間にバッファー層が配設されていることを特徴とする、請求項21～23の何れかに記載の磁性薄膜。

25. 前記バッファー層が、Al、Cu、Cr、Fe、Nb、Ni、Ta、NiFeのうちの少なくとも一つから成ることを特徴とする、請求項21～24の何れかに記載の磁性薄膜。

26. 基板上に複数の強磁性層を有するトンネル磁気抵抗効果素子において、少なくとも一方の強磁性層が、L2₁、B2、A2構造の何れか一つの構造を有する $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ （ここで、 $0 \leq x \leq 1$ ）磁性薄膜でなること

を特徴とする、トンネル磁気抵抗効果素子。

27. 前記強磁性層が、固定層とフリー層とで成り、該フリー層が $L2_1$, $B2$, $A2$ 構造の何れか一つの構造を有する $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜であることを特徴とする、請求項26に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

28. 前記基板を加熱することなく前記 $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ 薄膜が成膜されたことを特徴とする、請求項26又は27に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

29. 前記基板と前記 $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ 薄膜 (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) との間にバッファ層が配設されていることを特徴とする、請求項26～28の何れかに記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

30. 前記基板が、熱酸化 Si , ガラス, MgO 単結晶, $GaAs$ 単結晶, Al_2O_3 単結晶の何れか一つであることを特徴とする、請求項29に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

31. 前記バッファ層が、 Al , Cu , Cr , Fe , Nb , Ni , Ta , $NiFe$ のうちの少なくとも一つから成ることを特徴とする、請求項29に記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

32. 基板上に複数の強磁性層を有する巨大磁気抵抗効果素子において、少なくとも一方の強磁性層が、 $L2_1$, $B2$, $A2$ 構造の何れか一つの構造を有する $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜で成り、膜面垂直方向に電流が流れる構造としたことを特徴とする、巨大磁気抵抗効果素子。

33. 前記強磁性層が、固定層とフリー層とで成り、該フリー層が $L2_1$, $B2$, $A2$ 構造の何れか一つの構造を有する $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜であることを特徴とする、請求項32に記載の巨大磁気抵抗効果素子。

34. 前記基板を加熱することなく前記 $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ 薄膜が成膜されたことを特徴とする、請求項32または33に記載の巨大磁気抵抗効果素子。

35. 前記基板と前記 $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$)

薄膜との間にバッファ層が配設されていることを特徴とする、請求項 32～34 の何れかに記載の巨大磁気抵抗効果素子。

36. 前記基板が、熱酸化 Si, ガラス, MgO 単結晶, GaAs 単結晶, Al₂O₃ 単結晶の何れか一つであることを特徴とする、請求項 32～35 の何れかに記載の巨大磁気抵抗効果素子。

37. 前記バッファ層が、Al, Cu, Cr, Fe, Nb, Ni, Ta, NiFe のうちの少なくとも一つから成ることを特徴とする、請求項 35 に記載の巨大磁気抵抗効果素子。

38. L₂₁, B₂, A₂ 構造の何れか一つの構造を有する Co₂Fe_xCr_{1-x}Al (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜が基板上に形成されてなることを特徴とする、磁気デバイス。

39. フリー層が前記 Co₂Fe_xCr_{1-x}Al (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜で成るトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いたことを特徴とする、請求項 38 に記載の磁気デバイス。

40. 前記基板を加熱することなく作製されたトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いたことを特徴とする、請求項 38 または 39 に記載の磁気デバイス。

41. 前記基板と前記 Co₂Fe_xCr_{1-x}Al (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 薄膜との間にバッファ層が配設されたトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いたことを特徴とする、請求項 38～40 の何れかに記載の磁気デバイス。

42. 前記基板が、熱酸化 Si, ガラス, MgO 単結晶, GaAs 単結晶, Al₂O₃ 単結晶の何れか一つであるトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いたことを特徴とする、請求項 38～41 の何れかに記載の磁気デバイス。

43. 前記バッファ層が、Al, Cu, Cr, Fe, Nb, Ni, Ta, NiFe のうちの少なくとも一つから成るトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いたことを特徴とする、請求項 41 に記載の磁気デバイス。

44. L_2 , B_2 , A_2 構造の何れか一つの構造を有する $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜が基板上に形成されてなることを特徴とする、磁気ヘッド。

45. フリー層が前記 $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 磁性薄膜で成るトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いたことを特徴とする、請求項44に記載の磁気ヘッド。

46. 前記基板を加熱することなく作製されたトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いたことを特徴とする、請求項44または45に記載の磁気ヘッド。

47. 前記基板と前記 $Co_2Fe_xCr_{1-x}Al$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$) 薄膜との間にバッファ層が配設されたトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いたことを特徴とする、請求項44～46の何れかに記載の磁気ヘッド。

48. 前記基板が、熱酸化 Si , ガラス, MgO 単結晶, $GaAs$ 単結晶, Al_2O_3 単結晶の何れか一つであるトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いたことを特徴とする、請求項44～47の何れかに記載の磁気ヘッド。

49. 前記バッファ層が、 Al , Cu , Cr , Fe , Nb , Ni , Ta , $NiFe$ のうちの少なくとも一つから成るトンネル磁気抵抗効果素子または巨大磁気抵抗効果素子を用いたことを特徴とする、請求項47に記載の磁気ヘッド。

50. 請求項44～49の何れかに記載の磁気ヘッドを用いたことを特徴とする、磁気記録装置。

図 1

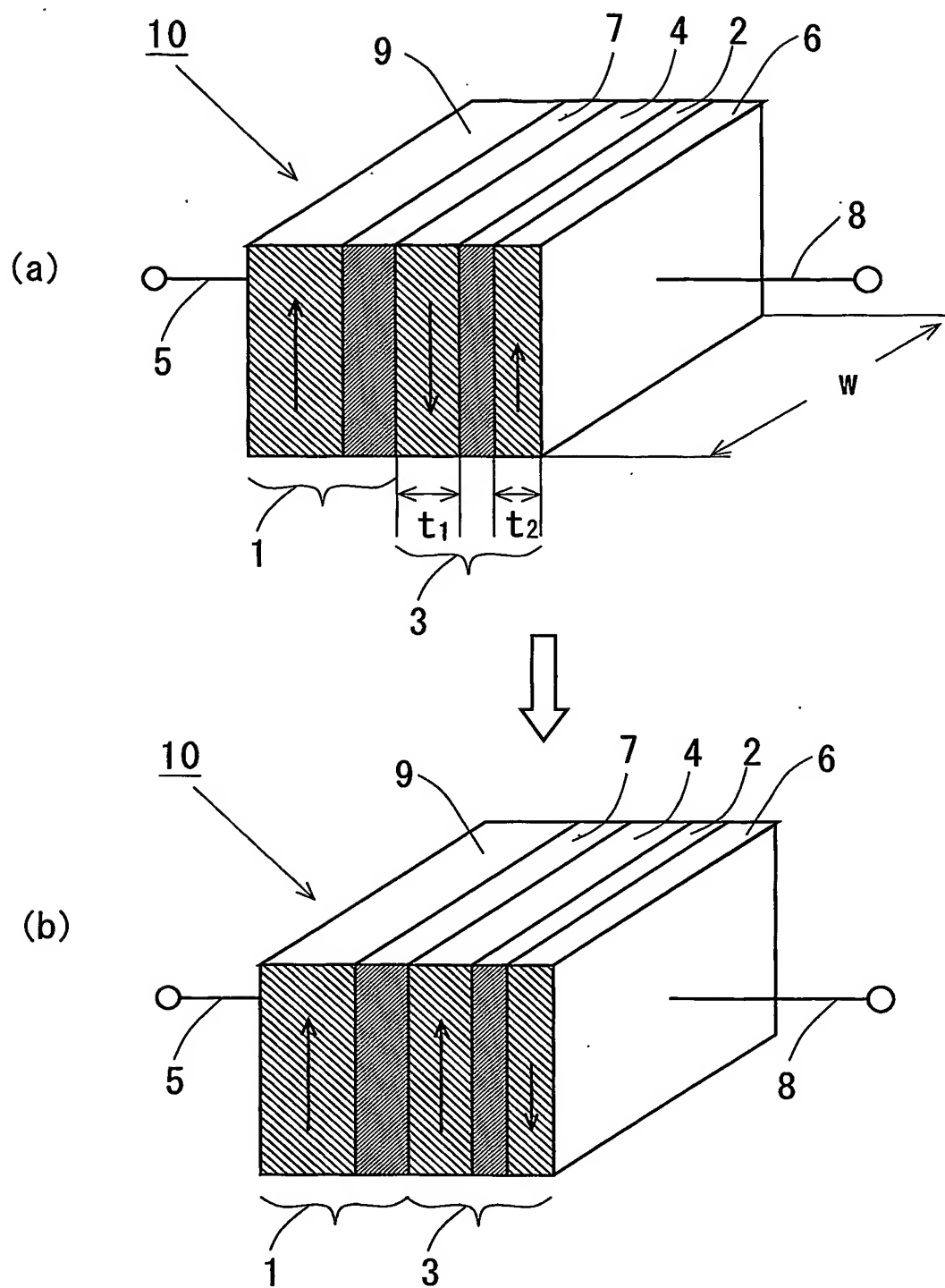


図 2

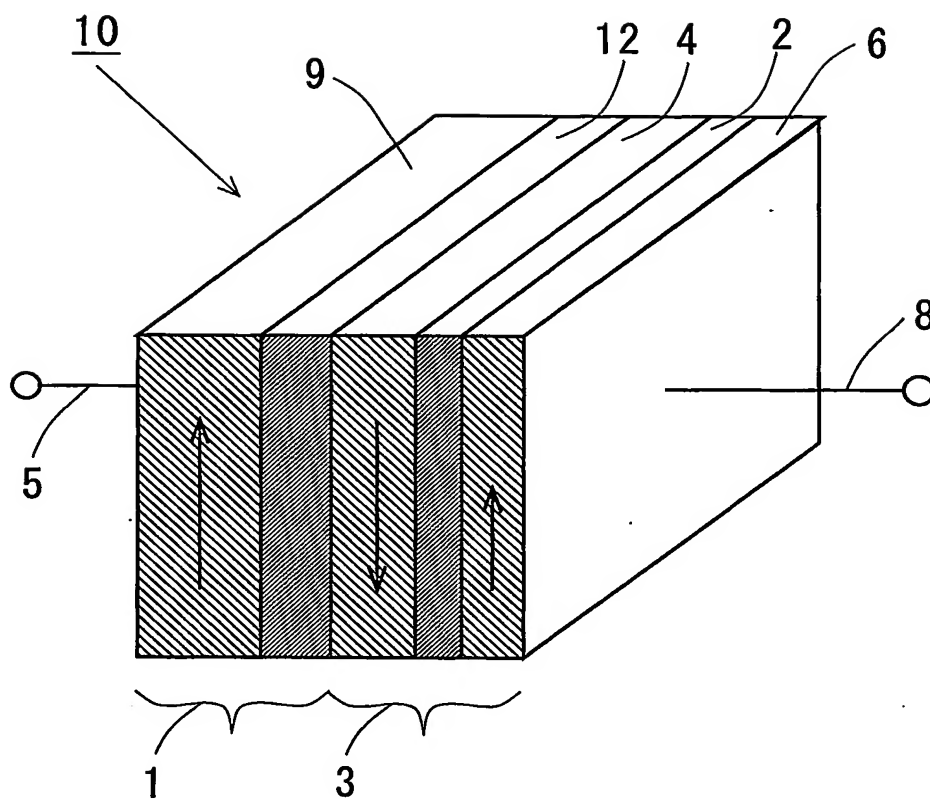


図 3

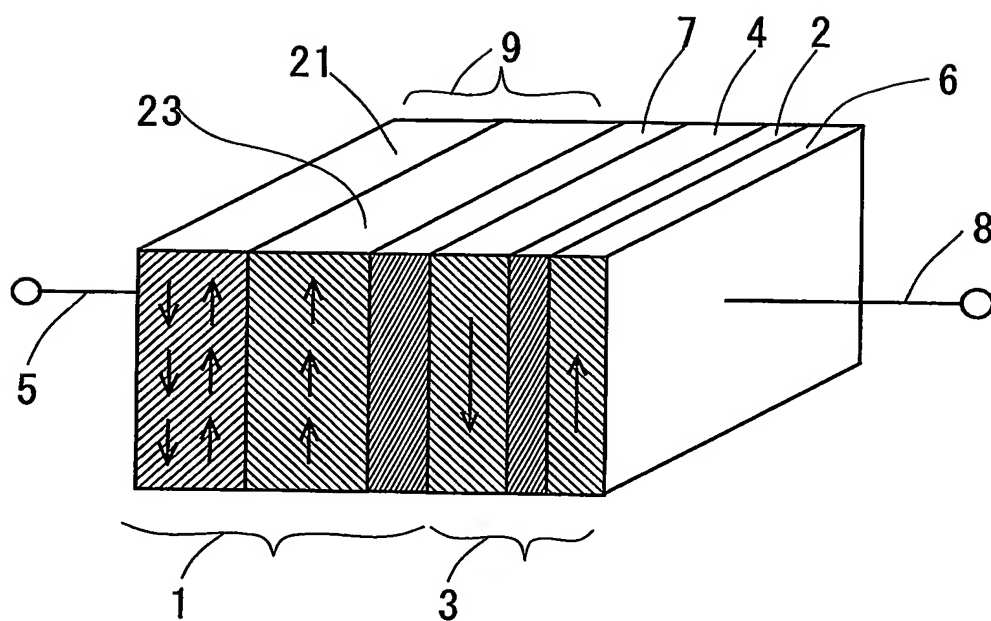


圖. 4

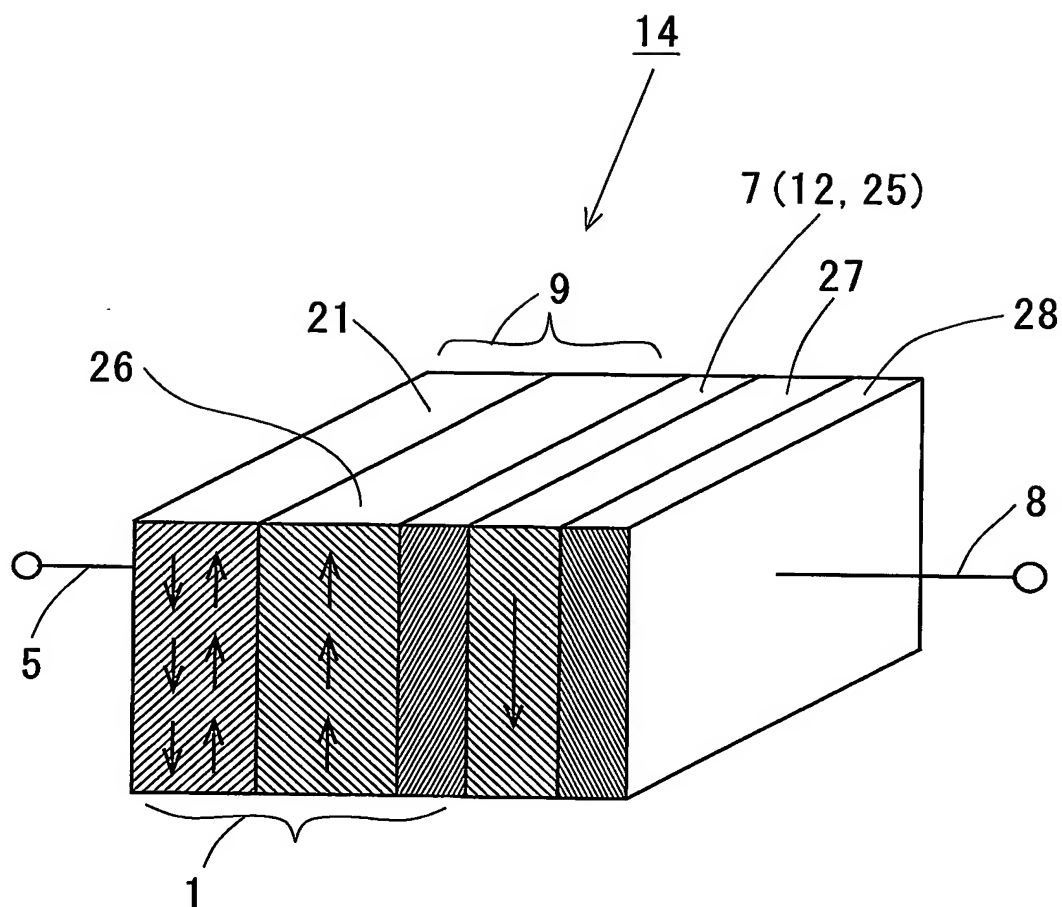


図 5

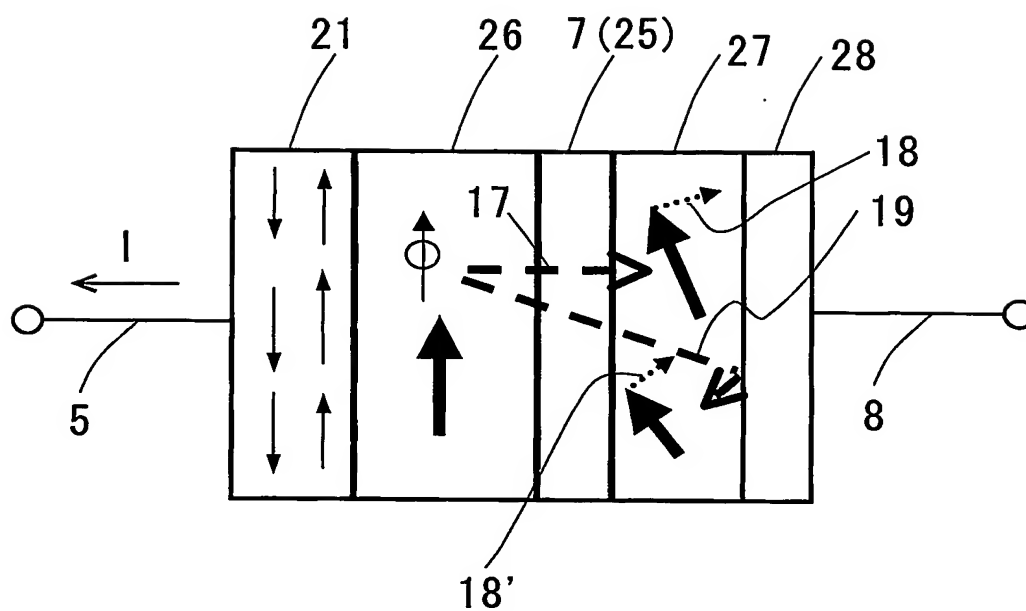


図 6

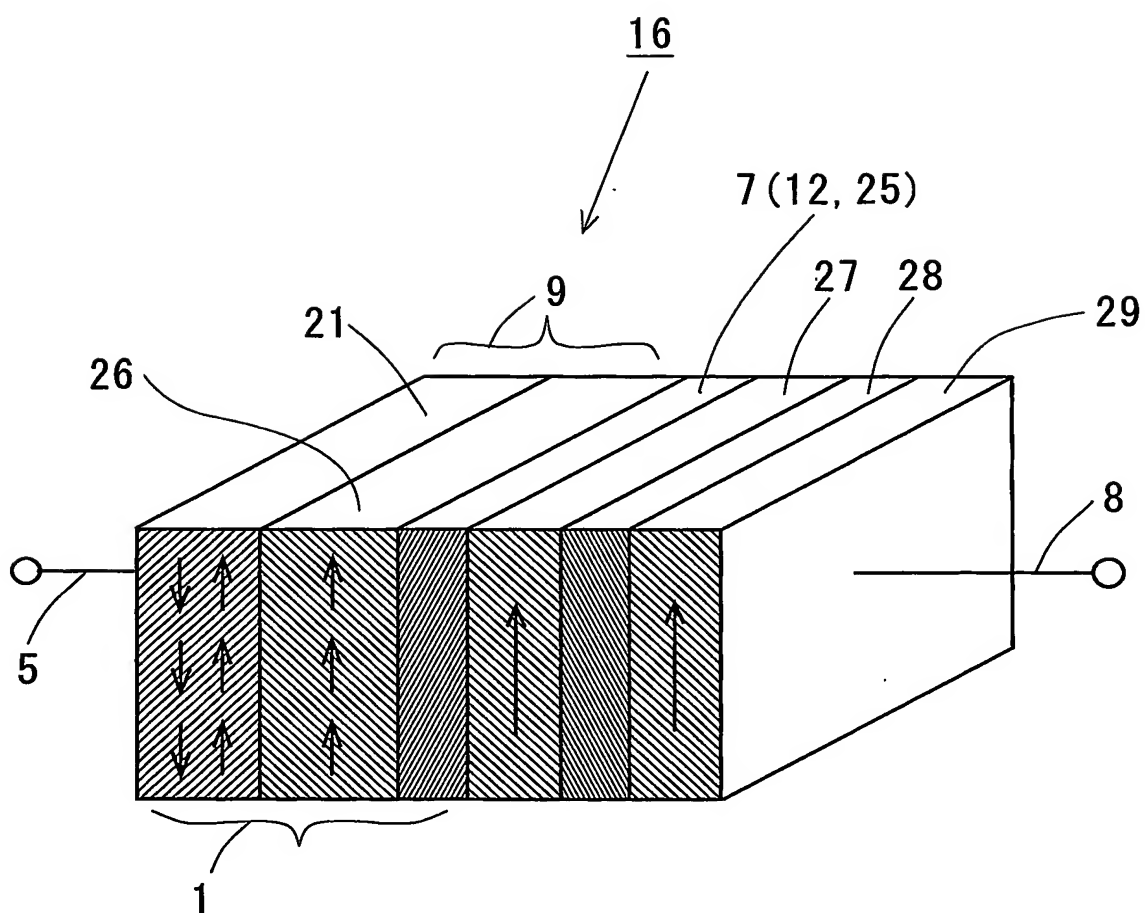


図 7

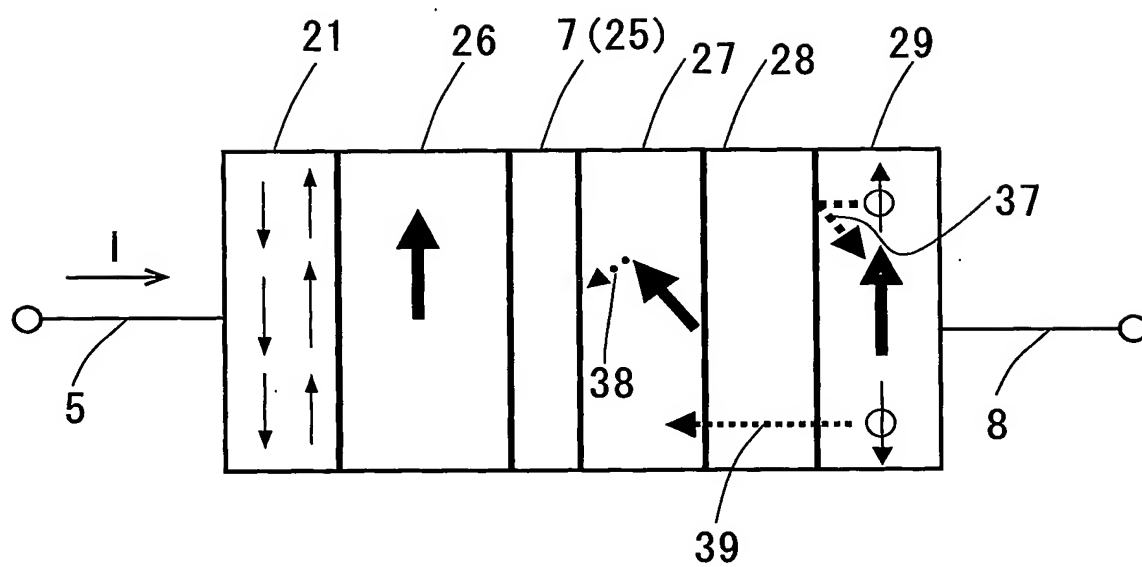


図 8

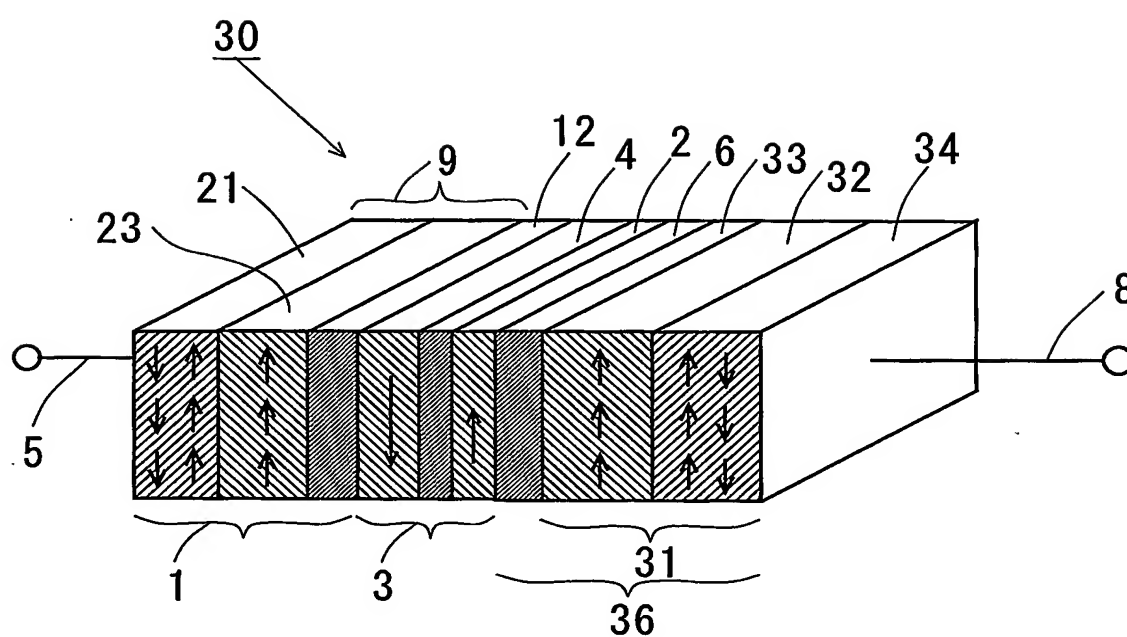


図 9

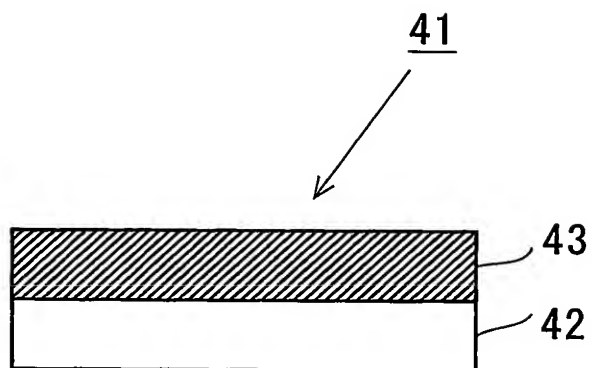


図 10

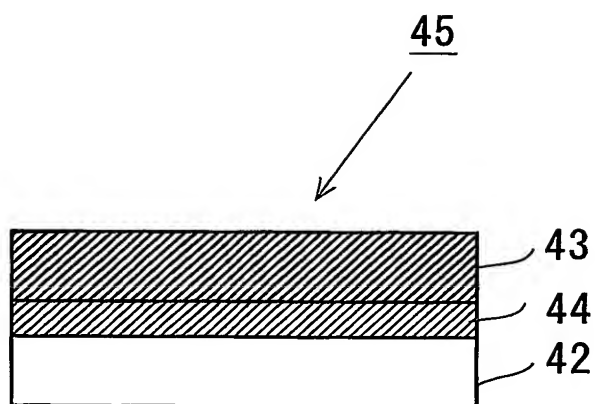


図 1 1

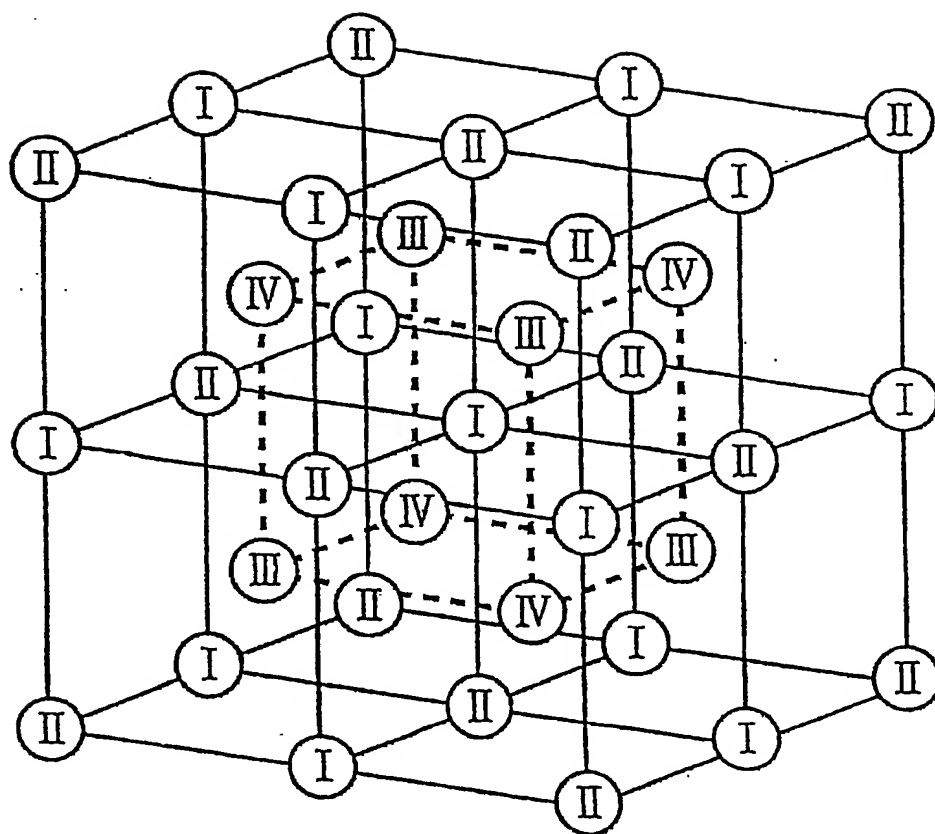


図 1 2

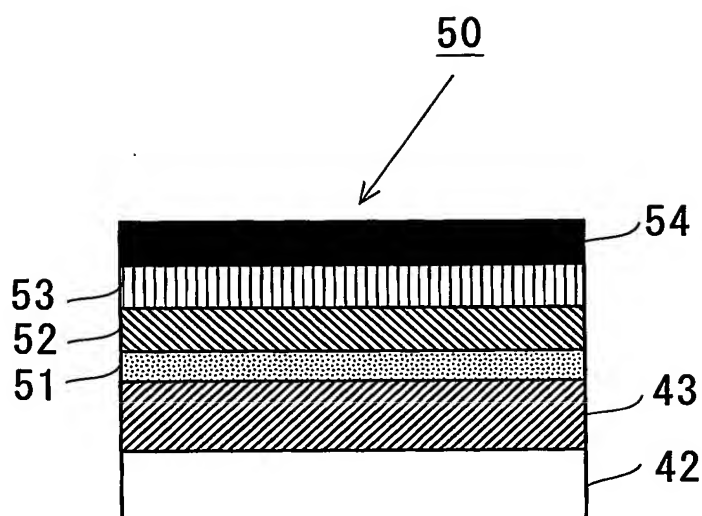


図 1 3

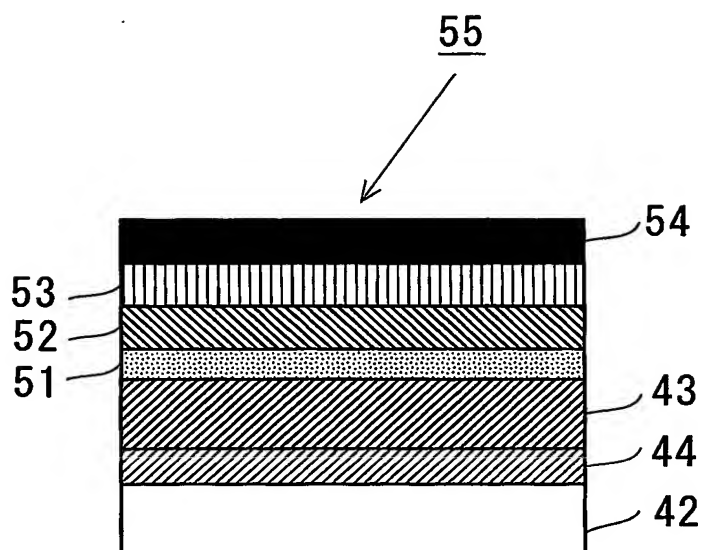


図 1 4

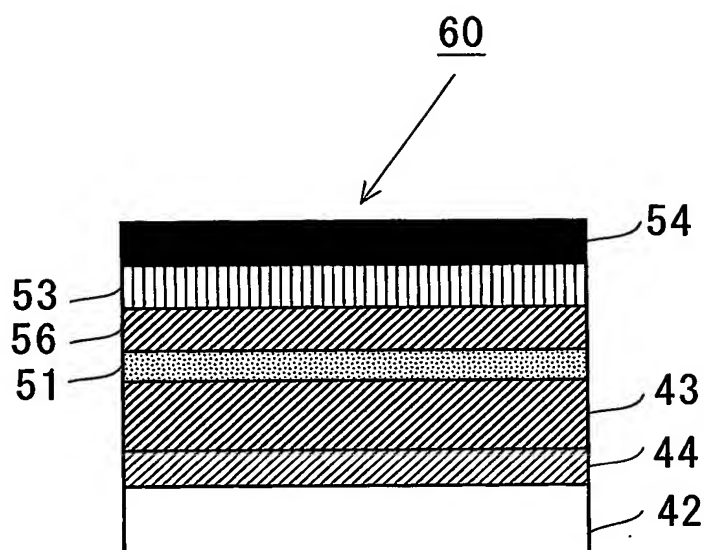


図 1 5

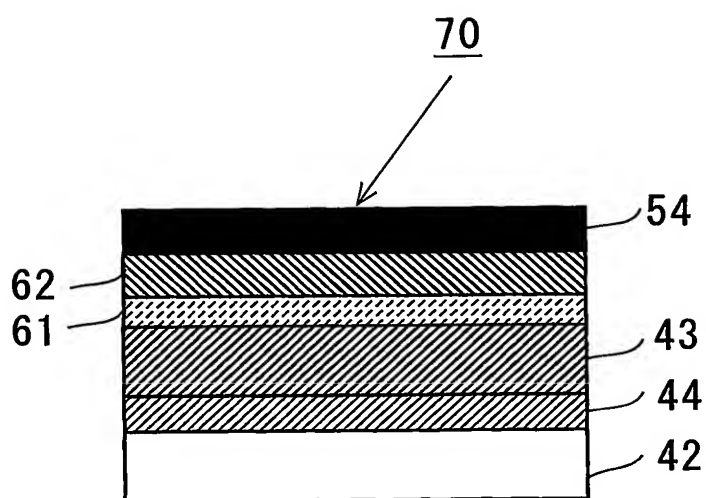


図 1 6

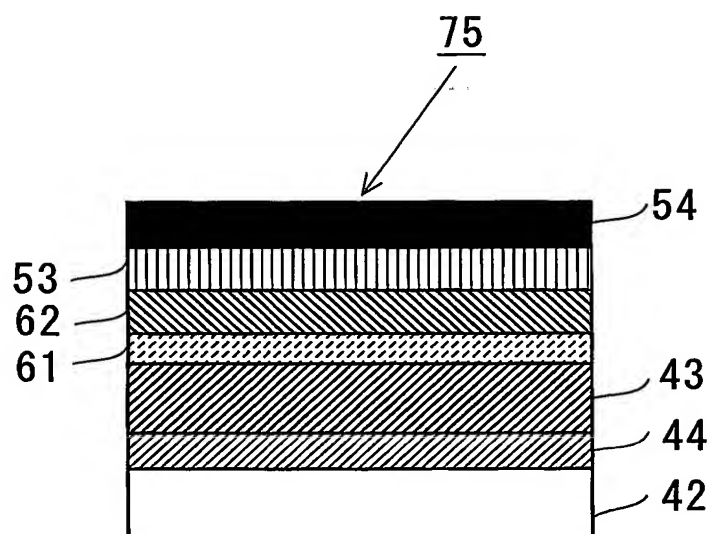


図 1 7

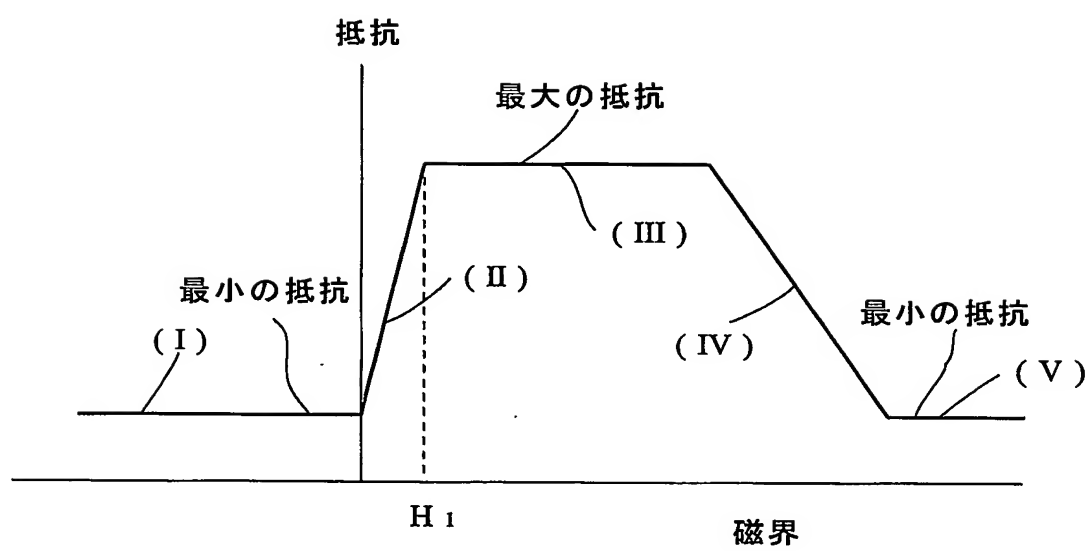


図 18

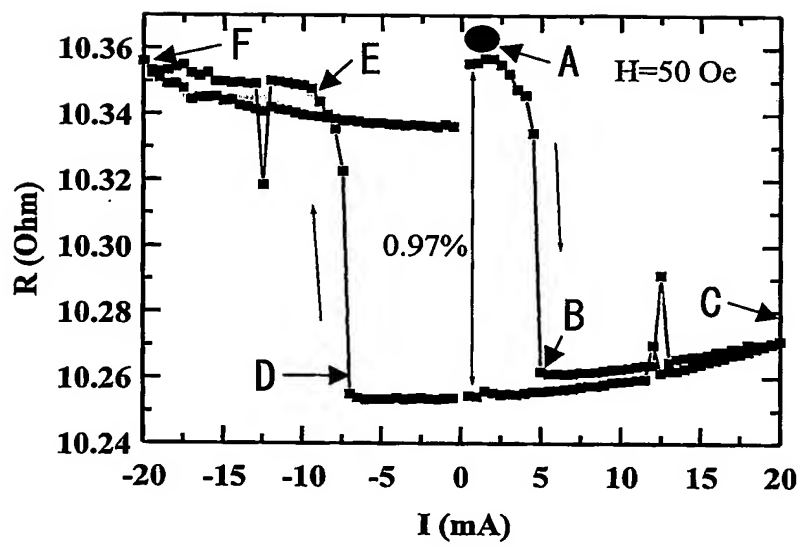


図 19

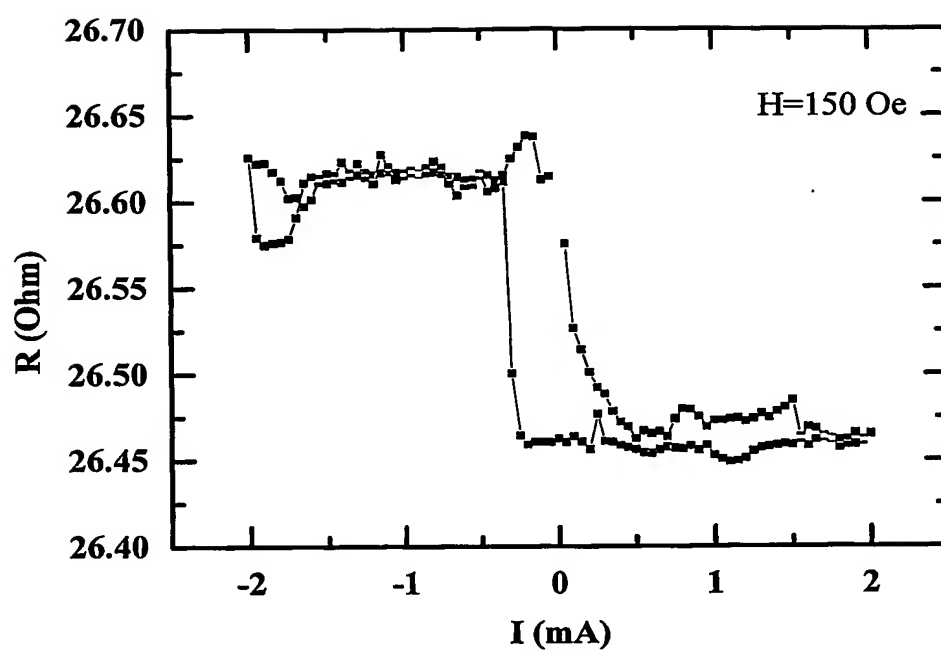


図 20

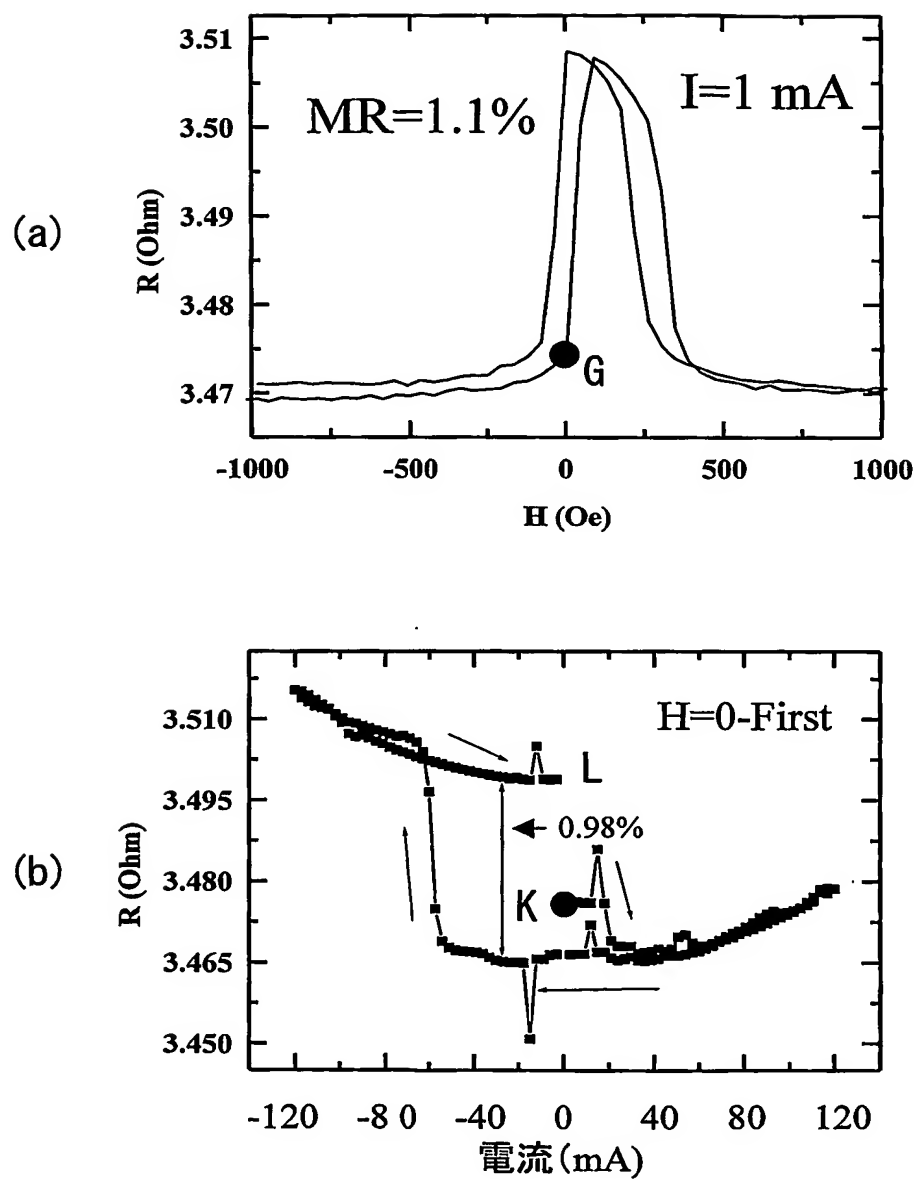


図 2 1

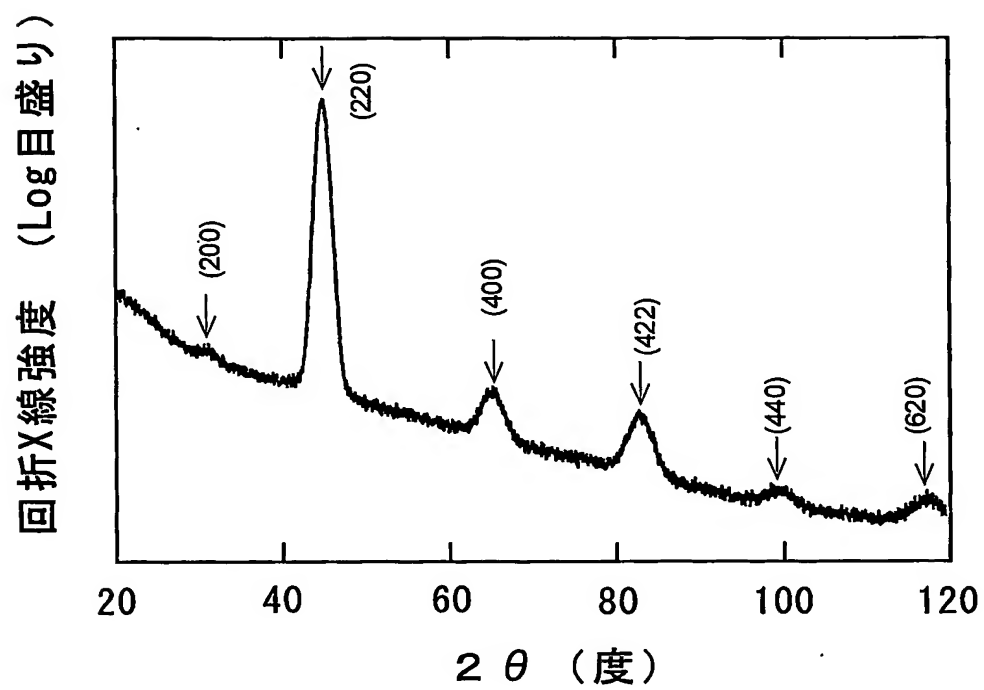


図 2 2

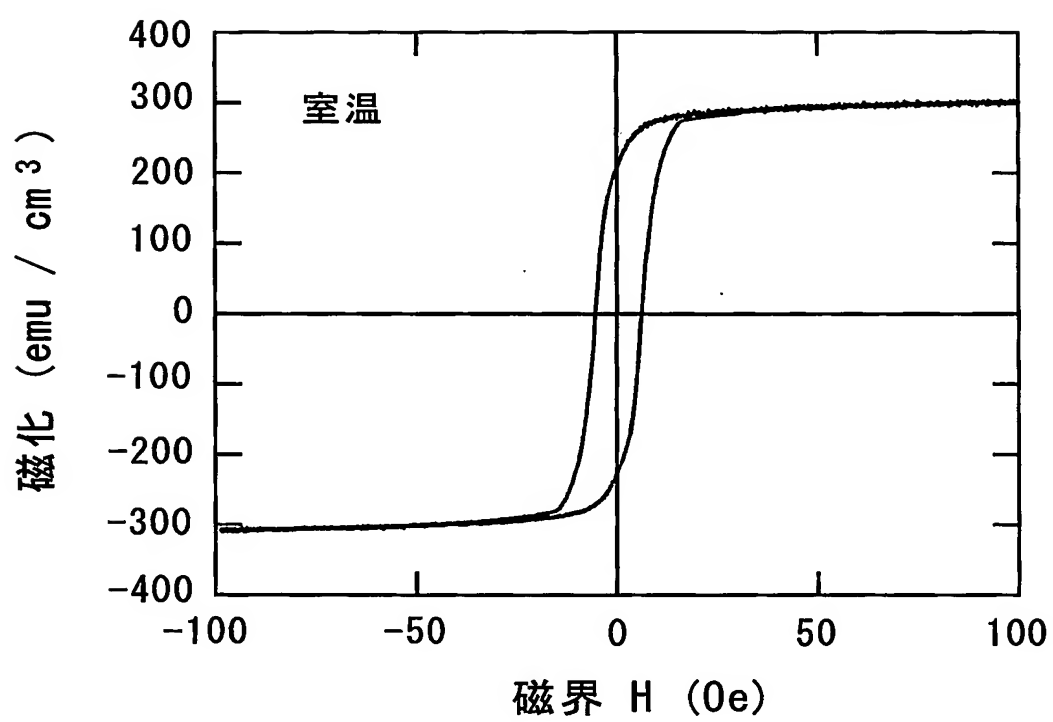


图 2 3

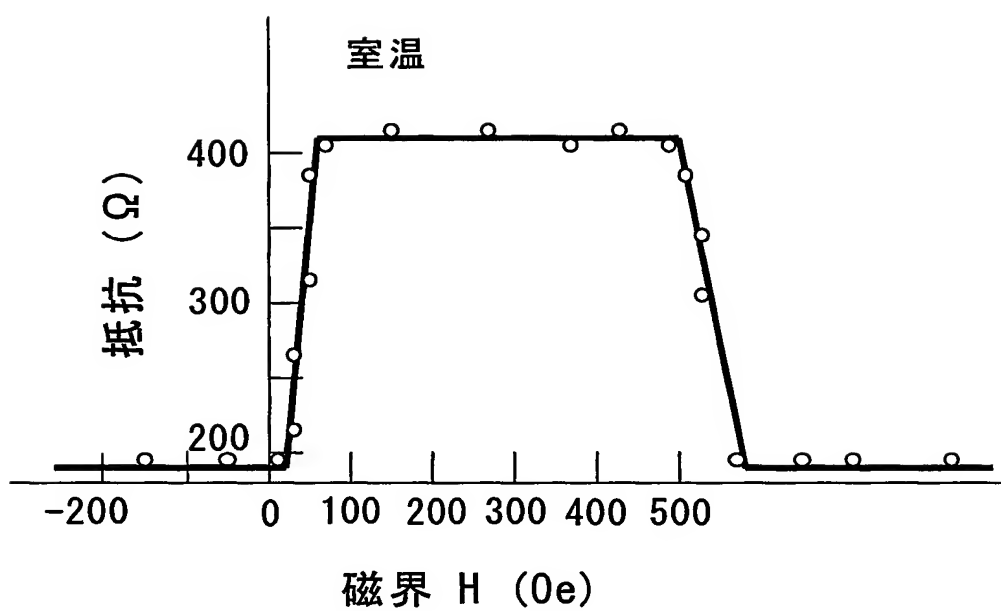


図 2 4

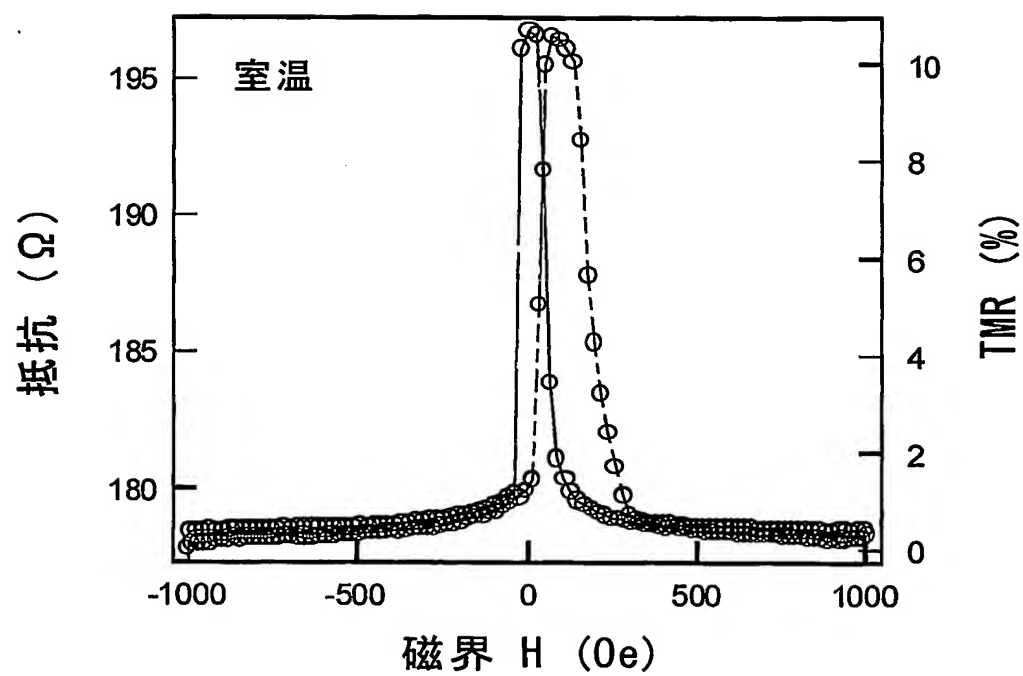
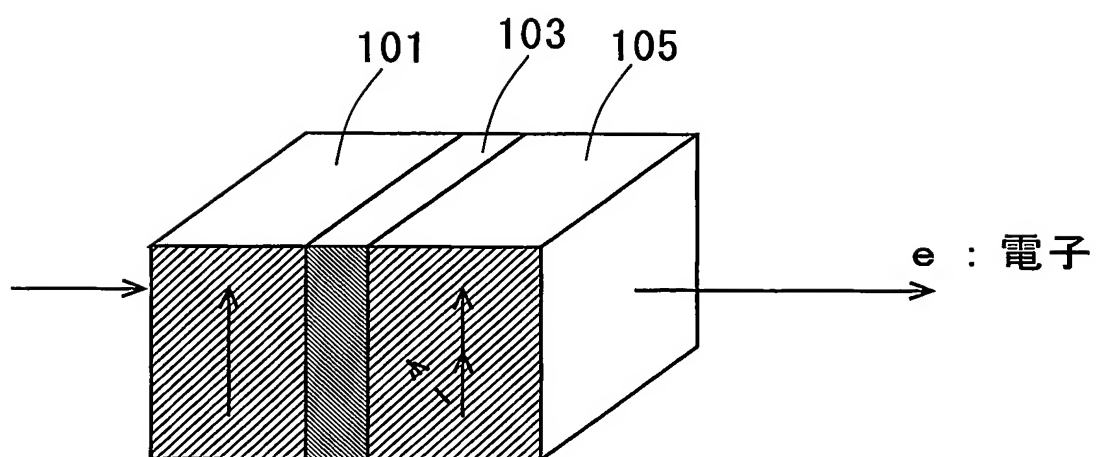


図 2 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L29/82, G11B5/39, H01L43/08, H01F10/16, H01L27/105,
H01F10/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L29/82, G11B5/39, H01L43/08, H01F10/16, H01L27/105,
H01F10/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1085586 A2 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA), 21 March, 2001 (21.03.01), Full text; Figs. 1 to 37 & JP 2001-156357 A Full text; Figs. 1 to 34	1-20
A	JP 2002-092824 A (Hitachi, Ltd., President of Nagoya University), 29 March, 2002 (29.03.02), Column 3, lines 3 to 14 (Family: none)	21-50
P, A	US 2003/0011944 A1 (Masanori Hosomi), 16 January, 2003 (16.01.03), Full text; Figs. 1 to 13 & JP 2002-359412 A Full text; Figs. 1 to 13	21-50

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 March, 2004 (18.03.04)Date of mailing of the international search report
06 April, 2004 (06.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15888

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-14 relate to a spin injection element using SyAF structure in the region where spin is injected.

Claims 15-20 relate to a spin injection element using a non-magnetic layer for reflecting spin in the region where spin is injected.

Claims 21-50 relate to a magnetic thin film $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L29/82
H01L43/08
H01L27/105

G11B5/39
H01F10/16
H01F10/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L29/82
H01L43/08
H01L27/105

G11B5/39
H01F10/16
H01F10/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1085586 A2 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 200 1.03.21, 全文, 第1-37図 & JP 2001-156357 A, 全文, 第1-34図	1-20
A	JP 2002-092824 A (株式会社日立製作所, 名古屋 大学長) 2002.03.29, 第3欄第3-14行 (ファミリー なし)	21-50

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.03.2004

国際調査報告の発送日

06.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
栗野正明

4M 3349

電話番号 03-3581-1101 内線 3460

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	US 2003/0011944 A1 (Masanori Hosomi) 2003.01.16, 全文, 第1-13図 & JP 2002-359412 A, 全文, 第1-13図	21-50

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲 1-14 は、スピンの注入される領域に SyAF 構造を用いるスピン注入素子に関するものである。

請求の範囲 15-20 は、スピンの注入される領域にスピンを反射する非磁性層を設けるスピン注入素子に関するものである。

請求の範囲 21-50 は、磁性薄膜 $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ に関するものである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。